

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ТвГТУ»)

На правах рукописи

Филатова Анастасия Евгеньевна

**Физико-химические основы процесса
гидрогенолиза целлюлозы**

Специальность 02.00.04 – *Физическая химия*

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель - *доктор
химических наук, профессор Сульман Э.М.*

Тверь – 2016

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

5-ГМФ — Гуанозинмонофосфат

АС — активированный уголь

AMIMCl — 1-аллил-3-метилимидазолия хлорида

[BMIM]Cl — 1-бутил-3-метилимидазолия хлорид

CMK-3 — мезопористый углерод

CNT — углеродные нанотрубки

H-USY — H-формы ультрастабильных цеолитов типа Y

HZSM — высококремнеземный цеолит

MOR — цеолит структурного типа морденит

[THTdP][DBS] — тригексил тетрадецил фосфониевый додецилбензолсульфонат

СПС — сверхсшитый полистирол

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	7
1	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1	Целлюлоза как исходное сырье для производства полиспиртов	11
1.2	Пути переработки целлюлозы	14
1.2.1	Кислотный гидролиз целлюлозы	14
1.2.2	Ферментативный гидролиз целлюлозы	22
1.2.3	Гидрогенолиз целлюлозы в полиспирты	25
1.2.4	Процесс гидрогенолиза в ионных жидкостях	32
1.2.5	Процесс гидрогенолиза в субкритической воде	33
1.3	Композиты используемые в процессе гидрогенолиза целлюлозы до полиспиртов	38
1.3.1	Композиты содержащие металлы платиновой группы	38
1.3.2	Композиты на основе рутения	42
1.4	Кинетика процесса гидрогенолиза целлюлозы	45
2	МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ	51
2.1	Сырье и вспомогательные материалы	51
2.2	Методика приготовления композитов	53
2.3	Оборудование и методики проведения экспериментов	54
2.3.1	Реактор высокого давления PARR 4843	54

2.3.2	Анализ жидких продуктов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	56
2.3.3	Анализ газовой фазы газохроматографическим методом	57
2.3.4	Хромато-масс-спектрометрический анализ	59
2.3.5	Термогравиметрический анализ микрокристаллической целлюлозы	61
2.4	Физико-химические методы исследования рутенийсодержащих композитов на основе сверхсшитого полистирола	63
2.4.1	Термогравиметрический анализ сверхсшитого полистирола	63
2.4.2	Рентгенофлуоресцентный анализ	63
2.4.3	Метод низкотемпературной адсорбции азота	63
2.4.4	Просвечивающая электронная микроскопия	64
2.4.5	Рентгенофотоэлектронная спектроскопия	64
2.4.6	Метод инфракрасной Фурье – спектроскопии	65
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	67
3.1	Исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы	67
3.1.1	Исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды	67
3.1.2	Влияние температуры на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы	69
3.1.3	Влияние парциального давления водорода на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы	71

3.1.4	Влияние времени реакции на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы	74
3.1.5	Влияние содержания рутения в композите на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы	75
3.1.6	Влияние типа носителя активной фазы композита на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы	77
3.1.7	Влияние соотношения Ru/целлюлоза на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы	78
3.1.8	Исследование стабильности рутенийсодержащего композита	79
3.2	Физико-химические исследования рутенийсодержащего композита	80
3.2.1	Определение содержания рутения в композите методом рентгенфлуоресцентного анализа	80
3.2.2	Определение адсорбции глюкозы и сорбита на поверхности рутенийсодержащего композита методом ИК-Фурье спектроскопии	81
3.2.3	Определение состава поверхности рутенийсодержащих композитов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии	85
3.2.4	Определение удельной поверхности и пористости исследуемых композитов	87
3.2.5	Исследование рутенийсодержащих композитов методом просвечивающей электронной микроскопии	91

3.2.6	Термогравиметрический анализ сверхсшитого полистирола	93
3.3	Гипотеза механизма и математическое моделирование процесса гидрогенолиза	95
3.3.1	Предложение гипотезы механизма гидрогенолиза целлюлозы	95
3.3.2	Выбор кинетической модели гидрогенолиза глюкозы на рутений содержащих композитах	99
	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ	113
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

Полиспирты C_2 - C_6 являются веществами, крайне востребованными во многих отраслях современных химической, пищевой, парфюмерной, медицинской и топливной промышленности. В частности, гексаолы (сорбит, маннит), пентаолы (ксилит) широко используются в производстве ПАВ, синтетических смол, лаков, олифы, витамина С, пищевых продуктов. Низшие полиспирты (пропиленгликоль, этиленгликоль) являются важнейшим сырьём для производства лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей, а также для синтеза полиэфирных волокон и смол.

В настоящее время усилия многих научных коллективов сосредоточены на разработке новых, эффективных и экологически безопасных способов получения полиспиртов из растительной биомассы, в первую очередь, из целлюлозы. Огромные природные возобновляемые запасы данного биополимера способны полностью удовлетворить потребности современной промышленности в полиспиртах, что особенно актуально с учётом перспективы постепенного истощения запасов углеводородных ископаемых.

Одностадийный гидрогенолиз целлюлозы до полиспиртов (*one-pot* процесс), в присутствии гетерогенных металлосодержащих композитов известен достаточно давно, однако в литературе практически отсутствуют исследования, направленные на изучение его физико-химических основ. Очевидно, что результаты таких исследований могут способствовать повышению эффективности конверсии целлюлозы, стать фундаментальной основой новых, усовершенствованных технологий переработки целлюлозной биомассы в ценные химикаты. Немаловажным фактором также является эффективность используемого металлосодержащего композита. Результаты многочисленных исследований показывают, что наиболее перспективными являются композиты, содержащие рутений, однако вопрос оптимальной

подложки остаётся пока открытым. В данной диссертационной работе для гидрогенолиза целлюлозы предлагается использовать Ru-содержащий композит на основе сверхсшитого полистирола (СПС), демонстрирующий высокую активность в процессах гидрирования и гидрогенолиза.

Вышеперечисленные обстоятельства определяют актуальность исследований, направленных на изучение физико-химических основ процесса гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего композита на основе СПС.

Работа была выполнена в рамках реализации научно-технических проектов, финансируемых РФФИ (гранты № 15-38-20345), РНФ (грант 15-13-20015), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение № 14.586.21.0024).

Цель работы. Работа направлена на исследование физико-химических основ процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы до полиспиртов в среде субкритической воды с использованием рутенийсодержащих композитов на основе сверхсшитого полистирола.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- разработка методики синтеза оптимальных Ru-содержащих композитов на основе полимерной матрицы СПС, обладающих высокой эффективностью в процессе гидрогенолиза целлюлозы;
- разработка методики гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы до полиспиртов в реакторе высокого давления в среде субкритической воды с использованием оптимальных Ru-содержащих композитов;
- исследование влияния параметров процесса на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам гидрогенолиза и подбор оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход гексаолов;
- проведение физико-химических исследований оптимальных Ru-содержащих композитов, в частности, методами низкотемпературной

- адсорбции азота, РФЭС, ИК-спектроскопии, ПЭМ и др., определение стабильности композитов в условиях неоднократного использования;
- исследование кинетики процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в присутствии оптимальных Ru-содержащих композитов;
 - предложение гипотезы механизма и схемы протекания реакции гидрогенолиза целлюлозы до полиспиртов, подбор адекватной кинетической модели и расчёт её параметров.

Научная новизна и практическая значимость.

Впервые изучены физико-химические основы и кинетические аспекты процесса гидрогенолиза целлюлозы с использованием рутенийсодержащего композита на основе СПС в среде субкритической воды. Изучено влияние таких параметров, как температура, время процесса, парциальное давление водорода, режим перемешивания, тип композита, соотношение Ru/целлюлоза, на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам. Найдены оптимальные условия проведения процесса.

Изучен механизм протекания процесса гидрогенолиза целлюлозы, а также подобрана оптимальная кинетическая модель. Научная новизна подтверждается патентом РФ на изобретение “Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы” № 2497800. Практическая значимость научной работы подтверждена присуждением в 2012 г. гранта Фонда Бортника по программе «У.М.Н.И.К.», государственный контракт № 11706р /17152.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все эксперименты, приведенные в диссертации, по изучению физико-химических основ гидрогенолиза целлюлозы. Автор освоил методики и принимал участие в проведении таких методов анализа, как просвечивающая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

В постановке задачи, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций автор принимал непосредственное участие вместе с

научным руководителем. Работа выполнена на кафедре Биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на следующих конференциях: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых: Республиканской научно-практической конференции молодых ученых «Наука. Образование. Молодежь» (Алма-Ата, Казахстан, 2012), II Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2012), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2013» (Москва, 2013), 6^{ой} Генеральной ассамблее по проекту Polycat (Тверь, 2013), 10^{ом} Конгрессе по прикладному катализу в тонком химическом синтезе CAFC 10 (Турку, Финляндия, 2013), 23^{ей} Конференции Североамериканского Каталитического Общества (Луисвилл, США, 2013), XI Международной конференции EuropaCat XI (Лион, Франция, 2013), XXI Каргинские чтения с международным участием (Тверь, 2014), VI Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (Москва, 2014), XII Международная конференция EuropaCat XII (Казань, 2015), VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» (Зеленоградск, 2015), VI Всероссийская Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии–2015» (Москва, 2015) и др.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 41 печатная работа, в том числе 19 статей, 8 из которых в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 21 тезис конференций и получен патент РФ на изобретение “Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы” № 2497800.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Целлюлоза как исходное сырье для производства полиспиртов

Целлюлоза является самым распространенным и легко возобновляемым органическим веществом в природе. Она представляет собой основной компонент растительной клеточной стенки высших и большинства низших растений [1].

Кузнецов Б. Н. и др. [2, 3] отмечают, что в российской лесопромышленности древесная биомасса используется весьма нерационально. Авторы статьи [2] приводят следующие цифры: на 1 м³ вывезенной из леса древесины, приходится до 500 кг отходов биомассы в виде пней, ветвей, древесной зелени, некондиционной древесины. Большое количество древесного сырья теряется при деревообработке, при химической переработке и лесопилении. Стоит отметить, что в состав этих растительных и древесных отходов входит большое количество целлюлозы. Кроме того, весь растительный мусор можно использовать в качестве её источника, таким образом, это дает возможность применять непригодное растительное сырье, что является большим преимуществом и дает хорошие предпосылки для перспективного развития этого направления.

В мире целлюлоза используется в разных отраслях. Широко используют целлюлозу при производстве различных медицинских препаратов. В основе всей схемы преобразования целлюлозы в химикаты и биотопливо лежат два процесса: гидролиз и гидрогенолиз (рис. 1.1) .

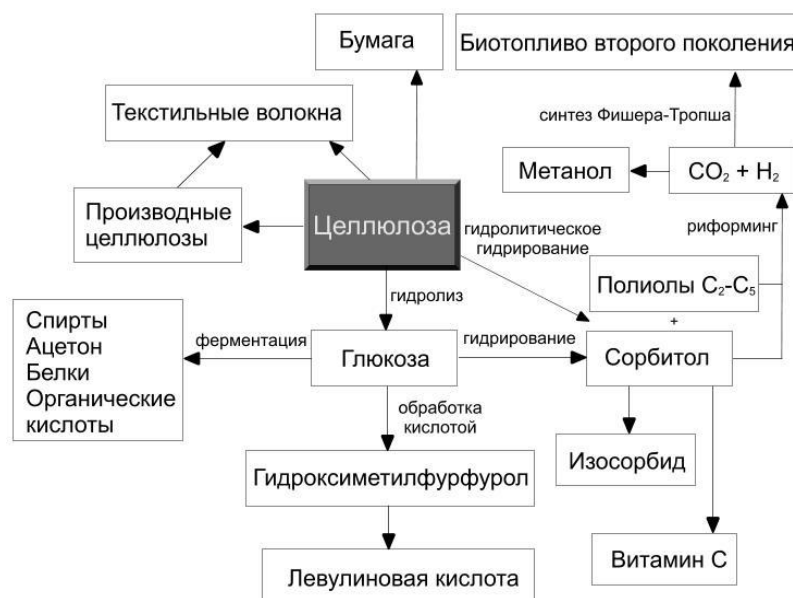


Рисунок 1.1- Промышленные процессы переработки древесного сырья и получаемые продукты

Древесина всех деревьев содержит около 40-50 % (массовых) целлюлозы и до 15-30 % гемицеллюлозы [2]. Целлюлоза образуется в результате сложных биохимических процессов происходящих в растениях. В процессе фотосинтеза углеводов образуются моносахариды, которые далее переходят в макромолекулы целлюлозы [1]. Целлюлоза является линейным гомополисахаридом, не растворимым в воде и состоит из мономерных звеньев D-глюкозы, соединенных β -1,4-гликозидными связями [4-7].

Из литературных данных известно, что структура целлюлозы состоит только из мономерных звеньев β -D-гликопиранозы, остатков β -D-глюкозы, также присутствуют три свободных гидроксильных (ОН) группы в каждом мономерном звене. Повторяющимся звеном целлюлозы является остаток целлобиозы [5-11].

Наличием гликозидных связей между элементарными звеньями и группами ОН⁻ определяются химические свойства целлюлозы. В литературных данных говорится о наличии двух концевых звеньев, содержащих четыре гидроксильные группы (ОН⁻). Одно концевое звено имеет дополнительную

гидроксильную группу, которая крепится у четвертого атома углерода. Такое концевое звено называют нередуцирующим.

Так же в структуре целлюлозы присутствует редуцирующее концевое звено, имеющее дополнительную гидроксильную группу, находящуюся у первого углеродного атома.

В условиях кислотного сольволиза и гидролиза гликозидная связь неустойчива в целлюлозе. Реакция полного гидролиза (до глюкозы) с последующим ее сбраживанием является основой промышленного получения этанола. Стоит отметить, что гликозидная связь легко распадается при взаимодействии с водой в присутствии кислотных композитов, однако при гидролизе в щелочной среде гликозидные связи достаточно стабильны. Такая стабильность характерна только для систем, в которых имеется кислород. Присутствие же кислорода обуславливает изменение механизма реакции – процесс гидролиза переходит к сложному процессу, состоящему из последовательно протекающих реакций гидролиза и окисления [12].

Выше были рассмотрены свойства целлюлозы, однако, как правило, в качестве лабораторного сырья для исследований используют микрокристаллическую целлюлозу [1]. В связи с этим, стоит рассмотреть свойства микрокристаллической целлюлозы.

Большое внимание в современной химической промышленности уделяется микрокристаллической целлюлозе (МКЦ), которая представляет собой продукт химической деструкции целлюлозы, имеющей большую степень чистоты и упорядоченные части целлюлозы с кристаллографической ориентацией макромолекул. Из литературы известно, что исследование МКЦ ведутся с 50-х годов прошлого века. В последние годы в различных литературных источниках показывают данные новых возможностей в изучении целлюлозы и перспектив её применения [9].

Свойства и структура МКЦ значительно отличаются от структуры и свойств порошковой целлюлозы [10]. МКЦ обладает максимальной степенью

кристалличности и плотности, имея при этом высокую удельную поверхность и способность образовывать устойчивые тиксотропные гидрогели [11, 12].

МКЦ обладает порошкообразной морфологией, а так же в своем составе имеет частицы, которые являются агрегатами микрокристаллитов целлюлозы, дефрагментированной до так называемой «предельной» степени полимеризации. При этом авторы статьи [12] говорят о том, что, в зависимости от исходного целлюлозного материала и условий получения средний размер частиц различных МКЦ находится в пределах от 1 до 400 мкм. Особенностью этих частиц является то, что у них нарушена фибриллярная структура поверхности волокон. Степень же кристалличности МКЦ определяется структурными особенностями исходной целлюлозы. Из литературных данных известно, что средняя степень полимеризации также для различных видов МКЦ находится в пределах от 60 до 350. МКЦ имеет большую реакционную способность, чем порошкообразная целлюлоза [9].

Использование целлюлозы в общем, как основного сырья для получения биотоплива и химикатов представляется весьма перспективным направлением в развитии промышленности. Это обусловлено тем, что целлюлоза является наиболее распространенным и легко возобновляемым сырьем. Применение целлюлозы для производства химикатов и биотоплива позволит избежать не только энергетического кризиса, но и удешевить производство многих веществ.

1.2 Пути переработки целлюлозы

1.2.1 Кислотный гидролиз целлюлозы

Целлюлоза представляет собой полисахарид, который является трудногидролизуемым. Для ускорения скорости реакции гидролиза целлюлозы применяют в основном серную и соляную кислоты. Механизм реакции кислотного гидролиза состоит из следующих стадий: целлюлоза→олигомеры→глюкоза.

Рассмотрим кислотный гидролиз, который представляет собой типичную реакцию деструкции полисахаридов.

Процесс гидролиза, который приводит к разрыву гликозидных связей, протекает в три этапа. На первом этапе протон кислоты-композиата быстро вступает во взаимодействие с гликозидным кислородом, который связывает два звена моносахарида с образованием сопряженной кислоты. Далее происходит медленное разрушение связи С-О с образованием сопряженной кислоты. Так же возможно, что протонирование может происходить по кислороду пиранозного цикла, что может привести к раскрытию пиранозного цикла и образованию нециклического карбкатиона. Наиболее вероятно, что образуется карбкатион, который активизирует быстрое присоединение молекулы воды с дальнейшим образованием конечного продукта и освобождением протона [8].

На кинетику кислотного гидролиза влияет кислотная среда и природа образца. Одним из основных факторов кислотного гидролиза является фазовое состояние реакционных веществ. Наиболее распространенными реакциями гидролиза являются реакции в гетерогенной и гомогенной среде. На скорость гомогенного гидролиза влияет природа образца, свойства кислот, в которых проходит реакция. На скорость же гетерогенного процесса влияют структурные свойства целлюлозы. Еще в СССР Баландиным А.А. с сотрудниками были начаты исследования направленные на изучение совместного проведения процессов гидрирования и гидролиза целлюлозы в среде концентрированных серной и фосфорной кислот с использованием Pd, Ru и Pt-содержащих композитов. Эти процессы относятся к гетерогенному катализу. Сочетание процессов гидролиза целлюлозы и гидрирования полученной глюкозы позволяет получить высокий выход сорбита (80-86 %) и других высших полиолов. Это обусловлено тем, что образующаяся глюкоза при гидролизе с гидрируется большой скоростью в сорбит, при этом происходит снижение образования побочных продуктов из-за низкой концентрации в растворе свободной глюкозы [13-16].

Проведенные за последние годы многочисленные исследования процесса гидролиза целлюлозы различными кислотами при разных температурах позволили установить общую закономерность этого процесса, имеющую большое значение для выяснения общих вопросов строения целлюлозы. Скорость гидролиза целлюлозы в гетерогенной среде меняется со временем. В начальной стадии гидролиз протекает с большей скоростью. Через определенное время скорость процесса значительно снижается и в большинстве случаев остается постоянной до конца реакции [17-19].

Palkovits R. с сотр. проводили исследования совместного процесса гидролиза и гидрирования целлюлозы в присутствии разбавленных минеральных кислот [17-19].

Авторы работы [17] проводили реакцию при следующих условиях: 500 мг целлюлозы, 100 мг композита, 10 мл раствора кислоты, все это загружали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновыми вставками объемом 36 мл. В реактор под давлением 50 бар подавали водород. Нагрев автоклава проводили со скоростью 10.7 °С в минуту. Данную реакцию проводили в течение 1 часа и в течение 5 часов. В работе использовали несколько композитов с содержанием 5 % Pt, Pd или Ru на углеродной подложке. В качестве растворителя использовали 0.5 % раствор кислоты или 2.5 % раствора кислоты. В данной работе использовали две кислоты: H_3PO_4 или H_2SO_4 .

В результате проведенных исследований, авторы работы говорят о том, что с увеличением концентрации раствора кислоты увеличивается и конверсия целлюлозы. Однако из двух использованных кислот лучший результат показала серная кислота (при времени равном 1 час наибольшая конверсия для фосфорной кислоты составила 49 %, а для серной 89 %). С увеличением времени до 5 часов заметно увеличилась и величина конверсии целлюлозы (для фосфорной кислоты максимальная конверсия составила 72 %, а для серной 100 %). Стоит отметить, что из ряда исследуемых композитов, наиболее эффективным оказался композит Pt/C.

Согласно полученным данным, авторы работы наблюдали наибольший выход сахарных спиртов для серной кислоты при времени протекания процесса 1 час с использованием композита Ru/C(выход составил 63.8 % при конверсии 72 %). При этом для Pt/C композита при времени реакции равном 5 часам выход сахарных спиртов составил наименьшее значение (при 100 % конверсии выход составит 10 %).

Наиболее высокую конверсию целлюлозы получали в реакциях, проводимых с применением серной кислоты. При этом в реакциях, проводимых в присутствии фосфорной кислоты независимо от типа металла используемого композита конверсия целлюлозы принимала меньшее значение. Это может быть связано с тем, что серная кислота имеет большее значение кислотности (pK_a -3.9), чем фосфорная кислота (pK_a -2.16). Действительно, в работах [16-19] показано, что скорость реакции гидролиза целлюлозы зависит от концентрации кислоты.

Использование композита Pt/C в присутствии серной кислоты позволяет достигнуть максимальной конверсии целлюлозы 100 %, при использовании Pd/C степень конверсии достигает 96 %. Использование рутения в роли композита обеспечивает более низкое значение конверсии (не более 74 %). В работе были проведены эксперименты с целью исследования влияния металла на величину конверсии целлюлозы при таких же условиях, но без использования металлических композитов. В работе была получена максимальная величина конверсии целлюлозы равная 69% в таких же условиях реакции, но с применением 2.5%-ной серной кислоты в течение 5 часов. Наличие композитов содержащих металлы используемых в условиях реакции гидрогенолиза влияет на разрыв связей C-C и C-O и деполимеризацию целлюлозы.

Fukuoka и Dhere в работе [20] проводили исследования влияние типа металла используемого в ставе композита на процесс гидрогенолиз целлюлозы. Согласно результатам представленным в работе авторы предполагают, что активность металлов используемых в реакции конверсии целлюлозы снижается

в ряду $Pt > Pd > Ru$. Стоит отметить, что для реакций, проведенных с использованием Ru/C , наблюдался высокий выход полиолов C_5-C_6 независимо от типа используемой кислоты. Однако при использовании композитов Pt/C и Pd/C исследователи наблюдали низкий выход полиолов C_5-C_6 , независящий от условий проведения реакции. Основными продуктами в данных процессах являются глюкоза и ксилоза. Максимальный выход сорбита (33 %) был получен в реакциях с Ru/C в присутствии 2.5 % серной кислоты, при времени равном 1 час.

В работе [21] эксперименты проводили с использованием следовых количеств минеральной кислоты и композита двойного действия – рутения на основе цеолита. Гидролиз, проходящий в водной среде под действием малого количества соляной кислоты, расщепляет целлюлозу в β -глюканы. При этом кислотные свойства цеолита способствуют деполимеризации β -глюканов до глюкозы, которая в свою очередь подвергается гидролизу под воздействием Ru .

На первом этапе исследования было проведено тестирование цеолитов в реакциях с низко-концентрированной соляной кислотой (35 ppm, концентрация постоянная). Значение $pH=3$, это является нормальным для многих производственных процессов. Наибольший выход гексаолов авторы достигли при использовании цеолитов группы USY с соотношением алюминий-кремний равным более 15.

Вторым этапом проведенных исследований была оптимизация соотношений количества металла к кислоте. При уменьшении массовых процентов Ru с 1.8 до 0.2 %, значение селективности после 24-х часов реакции увеличивается, а выход сахарных спиртов достигает максимального значения, равного 63 %. При этом манит и сорбит, представляют собой главные продукты реакции (доля сорбита составила более 20 %). Кроме того были получены и другие побочные продукты 1.2-пропандиол, глицерин, этиленгликоль и изомеры полиолов C_4-C_5 с различными степенями гидроксирования. Уменьшение содержания рутения ниже 0.2 % массы уменьшает селективность относительно сахарных спиртов. Это обусловлено преобладанием в растворе

кислотных свойств над металлическими приводит к потере глюкозы вследствие кислотного и теплового разрушения.

Так же в работе было проведено исследование влияния увеличения концентрации соляной кислоты (106 ppm, pH = 2.5) на конверсию целлюлозы, которое показало, что с увеличением концентрации, ускоряется конверсия. Авторами так же были проведены сравнения разных композитов. Так композит Pt/H-USY проявил слабые каталитические свойства в процессе гидрирования глюкозы, так как на побочных стадиях 25 % композита теряется. Свойства, которые показал композит Ru/H-USY, сравнивали с традиционным композитом Ru/C. Композит Ru/H-USY показал наименьшую деполимеризацию олигомеров до глюкозы перед процессом гидрогенизации. Таким образом, стоит отметить преимущество бифункционального композита Ru/H-USY.

В рассматриваемой работе протеканию процесса гидролиза способствует присутствие соляной кислоты, при этом малое влияние оказывает поверхность кислотных остатков H-USY. Такие условия способствуют образованию комплекса растворимых цело-олигомеров и глюкозы, которые в свою очередь адсорбируются в порах цеолита. Таким образом, глюкоза, адсорбируемая в данном процессе, оказывается в непосредственной близости к скоплениям рутения в цеолите. Этим объясняется высокая селективность в процессе гидрогенизации.

Стоит рассмотреть еще один альтернативный способ конверсии целлюлозы с использованием гетерополикислот (ГПК) [22,23]. Гетерополикислоты представляют собой комплексные кислоты в которых образован анион двумя разными кислотообразующими окислами. При этом на молекулу одного из окислов приходится несколько молекул другого [24]. В работах [25,26] говорится, что гетерополикислоты в процессе гидролиза целлюлозы и целлобиозы показывают высокую селективность к глюкозе. Так же в работе [22] представлены исследования с применением гетерополикислот в паре с рутениевым композитом на углеводе (Ru/C) в реакции конверсии целлюлозы в многоатомные спирты. Palkovits и Tajvidi показали что при

проведении экспериментов проводимых с различными кислотами, наибольшую селективность к сахарным спиртам имеют фосфорновольфрамовая $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ (H_3PW) и $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$ (H_4SiW) кислоты. В рассматриваемой работе сообщается, что наибольший выход сорбита составляет примерно 30 % при условии использования кислоты H_3PW имеющей концентрацию 17.4 ммоль/л в паре с Ru/C содержащим 5 % металла.

Стоит отметить, что используемые кислоты в процессе реакции восстанавливаются. При попадании отработанных кислот на воздух они повторно окисляются [27]. Авторы этой работы так же проводили исследования влияния повторного использования ГПК, которые не показали значительных изменений свойств. Кислоты H_3PW и H_4SiW имеют более высокую прочность и превосходную термическую и гидролитическую стабильность в сравнении с другими гетерополикислотами, такими как $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$ и $H_3[PMo_{10}V_2O_{40}]$. Такие свойства указывают на высокую каталитическую активность гетерополикислот H_3PW и H_4SiW в гидролизе целлюлозы. При использовании $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$ и $H_3[PMo_{10}V_2O_{40}]$ конверсия составила 45 %, при этом выход по основным продуктам был получен ниже 5 % [28].

Жидкие кислоты имеют отличные каталитические свойства. Однако при их использовании возникает проблема отделения кислот от раствора [29]. В составе гетерополикислот имеют большой потенциал применения нерастворимые соли цезия нестехиометрического состава, такие как $CsPW$ и $CsSiW$, используемые в паре с композитом Ru/C [30, 31]. В работах были представлены результаты, показывающие высокую конверсию целлюлозы в гексаолы, при этом выход сорбита оказался низким. Таким образом, при условиях проведения процесса указанного в работе, выход сахарных спиртов составил 45 %-59 %, при конверсии целлюлозы 91 %-100 % и выходе сорбита 6 % -14 %.

Были получены значительные успехи в области исследования реакции гидролиза целлюлозы при использовании твердых кислот, а именно углеродистых сульфированных кислот, твердых магнитных кислот и кислот на

основе полимеров. Наибольший потенциал имеют углеродистые твердые кислоты, используемые в качестве композитов для гидролиза целлюлозы. Применение таких композитов позволяет достичь высокого выхода глюкозы (до 75 %) при 80 % селективности. В работе [32] были представлены результаты, показывающие, что применение магнитно содержащих композитов способствует получению 50 % выхода глюкозы.

В работах [33-45] представлены результаты пиролитической карбонизации микрокристаллической целлюлозы с использованием твердой кислоты на основе углерода, имеющей высокую плотность кислотных центров Бренстеда (SO_3H и COOH). Использование таких материалов позволяет достичь высокой активности при низкой температуре ($100\text{ }^\circ\text{C}$) реакции, в отличие от обычных сильных твердых кислотных композитов, таких как Н-морденит, Nafion, ниобиевая кислота и Amberlyst-15 [34]. В работе представлены данные по характеристикам получаемых композитов, при использовании которых достигается выход сахаров равный 70 %.

Использование минеральных кислот сопряжено с рядом проблем: необходимо удаление или нейтрализация кислот, коррозия оборудования и вред окружающей среде. Поэтому данный способ гидролиза целлюлозы не является выгодным и эффективным [20].

Авторы сравнивают протекание процессов проходящих с целлюлозой в концентрированных кислотах с использованием твердых композитов и процессы, проходящие с целлюлозой при высоких температурах с использованием твердых кислотных композитов. Различие этих способов в том, что первый приводит к сильной коррозии оборудования, второй же не требует нейтрализации.

Таким образом, кислотный гидролиз не является перспективным способом переработки целлюлозы. Это обусловлено тем, что используемое оборудование под действием кислотных сред подвергается сильной коррозии, а так же возникает проблема утилизации кислот без нанесения вреда экологии

планеты. Кроме того такой способ является достаточно дорогостоящим способом для переработки целлюлозы.

1.2.2 Ферментативный гидролиз целлюлозы

В настоящее время ферментативный гидролиз является наиболее популярным способом получения сырья для производства косметической, химической и медицинской продукции. Такой процесс представляет собой гидролиз крахмалосодержащих материалов с применением ферментов. Как правило, в качестве сырья используют пищевую биомассу содержащую крахмал. Использование пищевой биомассы в качестве сырья повышает стоимость данного процесса. Для того чтобы избежать использования такого рода сырья, проводятся исследования ферментативного гидролиза целлюлозных материалов.

Для исследования ферментативного гидролиза целлюлозы необходима предварительная обработка целлюлозы. В работе [46] применяли сульфатную белёную целлюлозу лиственных пород деревьев, хлопковую микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), льняное волокно. Все виды используемой целлюлозы предварительно обрабатывали для удаления из них минеральных соединений. Обработку проводили 1 н раствором соляной кислоты. Для проведения процесса ферментативного гидролиза использовали промышленный препарат Целловиридин Г20х. Кроме того в работе проводили сравнения гидролиза с использованием различного вида кислот (пероксимонсерной, перуксусной, а так же с применением кислоты Льюиса).

Ферментативный гидролиз проводили на водяных качелях при 150 об/мин в герметично закрытых бюксах при 55 °С. При этом масса образца исследуемой целлюлозы составляла 50 мг, объем реакционной смеси – 2 см³, концентрацию исследуемого препарата брали 0.25 мг/см³. Для подробного изучения процесса отбор проб осуществляли через 3, 6, 15, 24, 48 ч. [46].

При ферментативном гидролизе проводили оценку реакционной способности целлюлозы по накоплению восстанавливающих сахаров. Зависимость накопления восстанавливающих сахаров в процессе ферментативного гидролиза в реакционной смеси показана на рисунке 1.2.

Первой стадии ферментативного гидролиза соответствует явление адсорбции используемого фермента на поверхности субстрата [47], при этом наблюдается прямопропорциональная зависимость между скоростью ферментативно-катализируемой реакции и адсорбционной способностью фермента.

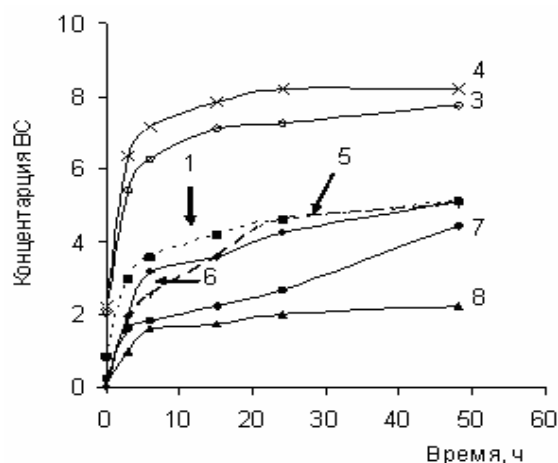


Рисунок 1.2 – Зависимость концентрации восстанавливающих сахаров (ВС) от времени

На процесс ферментативного гидролиза имеют влияние накопленные изменения в структуре целлюлозы. Процессы, увеличивающие доступность внутренних областей материала такие как, разрушение упорядоченных участков являются причинами, объясняющими высокие скорости накопления восстанавливающих сахаров при ферментативном гидролизе целлюлозы (рис. 1.2).

Для проведения ферментативного гидролиза необходима порошковая целлюлоза. Таковую целлюлозу получают путем химического воздействия на

волокнистое сырье, увеличивая при этом ее стоимость. Для проведения самого же процесса необходимо производство препаратов, которые в свою очередь требуют значительных финансовых и временных затрат на свое производство [46]. В работе [47] предварительную обработку целлюлозы проводили следующими реактивами: щелочь, пероксид водорода в щелочной среде и их поочередное воздействие. Кроме того перед этим авторы проводили обработку соляной кислотой для удаления лигнина. В качестве ферментативного препарата использовали ЦеллоЛюкс-А. Авторы в работе показали, что с увеличением количества ферментативного препарата увеличивается выход продуктов (рис. 1.3).

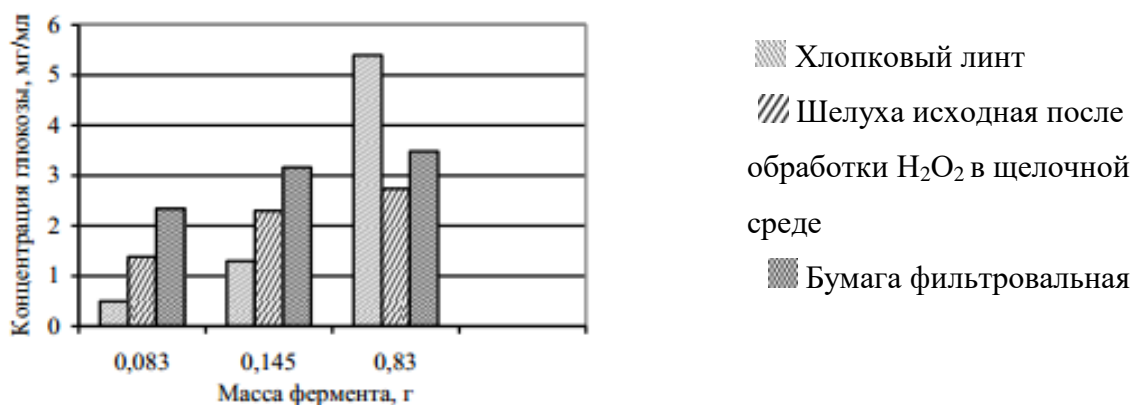


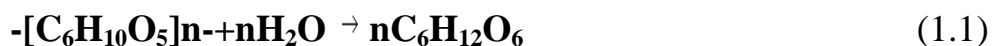
Рисунок 1.3 - Зависимость концентрации образовавшейся глюкозы от массы используемого фермента

Анализируя вышесказанное, стоит отметить, что для использования ферментативного гидролиза в промышленных масштабах, возникает проблема утилизации щелочей и кислот. Для решения этой проблемы необходимы дополнительные финансовые затраты, которые отразятся на стоимости конечного продукта. Кроме того целлюлозный материал необходимо дополнительно обрабатывать для извлечения из него лигнина. Для такой обработки используют соляную кислоту, которую в свою очередь необходимо утилизировать. Использование кислот и щелочей приводит к быстрому изнашиванию оборудования. Использование ферментативных препаратов

повышает стоимость конечного продукта. Это обусловлено тем, что для получения препарата такого рода требуются дополнительные финансовые затраты. Использование ферментативного гидролиза целлюлозы в промышленных масштабах нецелесообразно.

1.2.3 Гидрогенолиз целлюлозы в полиспирты

Гидрогенолиз представляет собой процесс объединяющий гидролиз целлюлозы до глюкозы с последующим гидрированием. Целлюлоза является трудногидролизуемым полисахаридом.



При гидролитическом гидролизе целлюлозы разрываются 1–4 гликозидные связи в макромолекуле. Молекула воды присоединяется к месту разрыва 1-4 гликозидных связей, что в свою очередь приводит к снижению степени полимеризации целлюлозы [48, 49].

Авторы работы [50] были проведены эксперименты, в качестве исходного сырья была использована микрокристаллическая целлюлоза. Реакция проходила в стальном реакторе в течение 4 часов в среде H_2 в водном растворе с применением $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, авторы работы проводили сравнения следующих композитов: $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/HUSY (HUSY – ультрастабильный цеолит), Pt/SiO_2 -, Al_2O_3 , Ru/HUSY . Результаты показаны на рисунке 1.4.

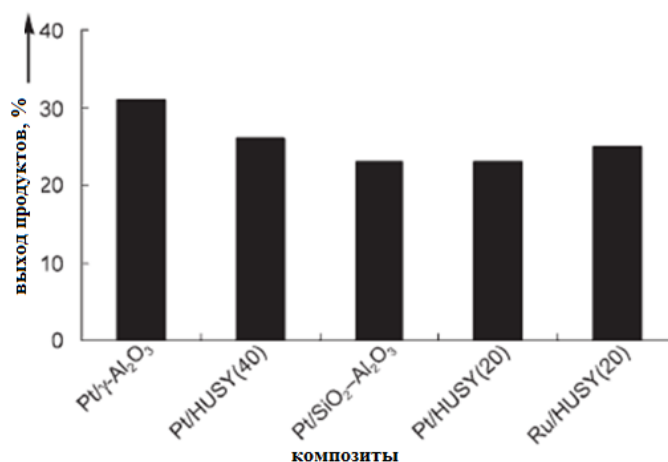


Рисунок 1.4 – Зависимость конверсии целлюлозы в сахарные спирты с металлическими композитами. Условия реакции: целлюлоза (0.48 г), композит Pt(0.21 г), Ru композит (0.11 г; Pt, Ru 2.5 мас%), вода (60 мл), начальное давление H₂ 5 МПа, 463 К, 24 ч

Анализируя полученные результаты, авторы статьи, делают вывод о том, что только температура и композит оказывают заметное влияние на гидролиз. Увеличение количества композита, возможно, приводит к расщеплению части сорбита посредством реакции гидрогенолиза и расщеплению части глюкозы в другие углеродистые продукты. Так же авторы отмечают, что максимальный выход сорбита 10.64 %, был получен при температуре 225 °С.

Применение в качестве композита Pt/γ-Al₂O₃ позволяет получить выход сахарных спиртов равный 31 % (сорбит: 25 %, маннит: 6 %). Образование маннита предполагает эимеризацию сорбита твердыми кислотами. Среди используемых металлических композитов, протестированных в статье, Pt и Ru композиты показывают высокий выход сахарных спиртов, а Pd, Ir, и Ni композиты показали низкую активность.

Chen Luo, Shuai Wang, и Haichao Liu в статье [51] рассмотрели метод конверсии целлюлозы в полиолы с использованием растворимых кластеров Ru в ионных жидкостях. Композит Ru/C был выбран по причине высокой степени активности при гидрогенизации глюкозы в сорбит. Конверсия целлюлозы на Ru/C в горячей воде происходит быстро. При температуре 245 °С и давлении

водорода 60 атм за 5 минут реакции конверсия составила 38.5 %, а выход гекситолов (сорбита и маннита в молярном соотношении около 3.6:1) 22.2 %. Эти значения резко возрастают до 85.5 % и 39.3 %, соответственно, при увеличении времени процесса до 30 минут. При данных условиях целлюлоза была также конвертирована в продукты дегидратации сорбитана и продукты разложения: ксилит, 1.2.3.4-бутантетрол (эритрит), глицерин, пропиленгликоль, этиленгликоль и метанол с образованием следовых количеств метана. Селективность реакции незначительно возросла при увеличении времени реакции с 5 до 30 минут. Данные продукты разложения преимущественно возникают в результате деструкции глюкозы. Этот факт основывается на данных, полученных при гидрогенизации глюкозы и сорбита в подобных условиях. Было показано, что глюкоза гораздо менее стабильна, чем соответствующие полиолы.

Для подтверждения образования кислоты и её роли в жидкой системе было проведено несколько экспериментов без катализатора и без воды. Похожая степень конверсии целлюлозы (около 38.6 % и 87.5 % после 5 и 30 минут, соответственно) была получена в воде без катализатора. Замена воды на другой протонсодержащий растворитель (например, этанол) или не содержащий протонов (например, диоксан) привела к 0 % конверсии целлюлозы на Ru/C в похожих условиях. Однако добавление воды в этанол (в объёмном соотношении 1:1) привело к конверсии целлюлозы на уровне 10.2 % с селективностью для гекситолов 62.8 %. Подобная низкая конверсия в сравнении с чистой водой может быть объяснена низкой диэлектрической константой смеси растворителей и, как следствие, низкой кислотностью. Все эти факты говорят о том, что вода необходима для образования кислоты, конверсия целлюлозы определяется её гидролизом, а катализатор Ru/C необходим для незамедлительного превращения глюкозы в полиолы, вместо вышеупомянутых продуктов конденсации.

Действительно, было показано, что распределение продуктов зависит от активности катализатора. В случае уменьшения количества загружаемого

рутения с 8 % до 2 %, общая селективность для гексаолов незначительно возрастала с 55.7 % до 60.8 %. Одновременно уменьшалась общая селективность для продуктов разложения с 31.8 % до 26.5 %. Дальнейшее уменьшение загрузки рутения (1 %) привело к самой низкой селективности гексаолов (36.0 %) и образованию большого количества продуктов, которые не были идентифицированы.

Было также исследовано влияние температуры процесса на селективность и конверсию целлюлозы. Конверсия целлюлозы на 4 % Ru/C в воде резко увеличивается с 5.6 % до 83.1 % с увеличением температуры от 205 до 260 °С. Это указывает на сильную кислотность, проявляющуюся при высоких температурах, которая необходима для гидролиза целлюлозы. Также было замечено образование продуктов частичного гидролиза – целлобиозы и целлотриозы при температуре около 230 °С. Селективность по гекситолам при увеличении температуры (205 – 240 °С) увеличилась незначительно с 55.1 % до 61.1 % и понизилась до 44.5 % при 260 °С. Селективность для спиртовых продуктов деградации постепенно увеличилась с 14.6 % до 44.2 %, в то время как селективность по сорбитану уменьшилась с 19.8 % до 10.2 % при увеличении температуры с 205 до 260 °С. Примечательно, что селективность по метану была меньше 1 % даже при высокой температуре (260 °С, 20 мин). Конверсия целлюлозы в данных условиях составила 100 %.

Описанный метод является экологически чистым методом эффективной конверсии целлюлозы в гексаолы и другие лёгкие полиолы. Указанный метод включает две стадии: гидролиз целлюлозы до глюкозы кислотой и последующей гидрогенизацией глюкозы на рутениевом катализаторе. Однако данный, метод, представленный в статье [51], не позволяет его использовать для получения чистых веществ.

Авторы статьи [52] в своей работе достигли прямой конверсии целлюлозы в полиолы: этиленгликоль и пропиленгликоль. Было проведено исследование нового метода щелочного комбинирования гидролиза и гидрирования в одноячеечном реакторе с использованием Ru композитов. В

работе был исследован широкий спектр оснований в реакции целлюлозы в водной среде, включая сильные основания, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и La_2O_3 , и фосфатные буферы (рисунок 1.5). Было установлено, что конверсия целлюлозы в полиолы в водных растворах зависит в значительной степени от значений pH. Этиленгликоль, 1,2-пропандиол, и особенно 1,2,5-пентатриол были получены с селективностью 15 %, 14 % и 22 %, соответственно, и конверсией целлюлозы составившей 38 % при pH=8 в растворе фосфатного буфера. Полученные данные указывают на то, что конверсия целлюлозы с использованием сильных оснований является наиболее перспективным методом для получения низших полиолов.

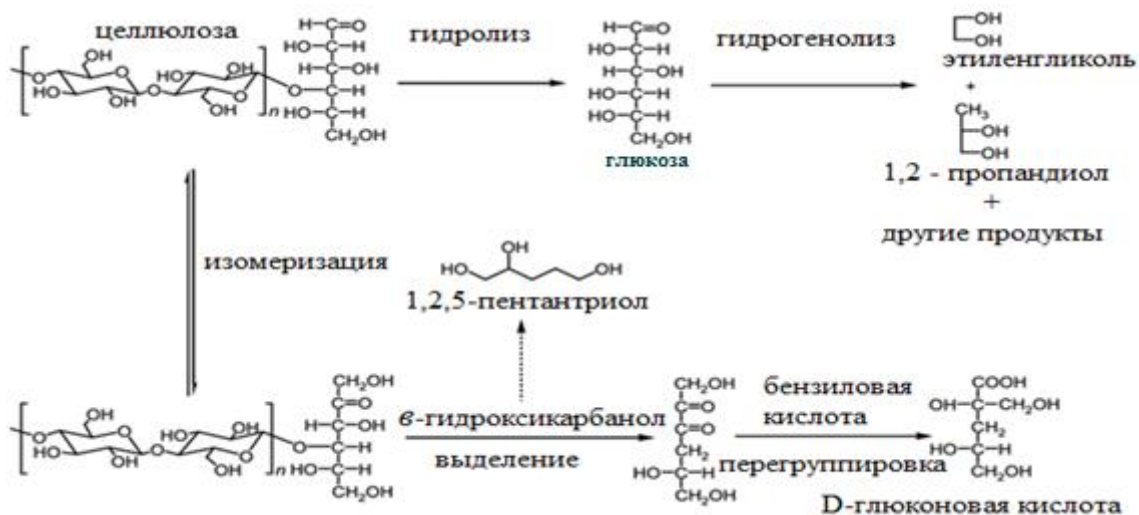


Рисунок 1.5 - Вероятные пути деструкции целлюлозы основаниями

В статье [21] исследовали процесс конверсии целлюлозы с использованием функциональных двойных композитов, содержащих на поверхности Ru наночастицы и сульфоновые группы. В ходе проведенных исследований в работе был получен высокий выход сорбита 71 % в нейтральном водном растворе, без использования кислоты. Эксперименты проводили в реакторе под давлением 50 бар H_2 при 165°C в течение 24 часов с постоянным перемешиванием, в качестве композита использовали $\text{Ru}/\text{AC}-\text{SO}_3\text{H}$.

Hirokazu Kobayashi в своем исследовании рассматривают процесс конверсии целлюлозы в сорбит и маннит по давлению H_2 с использованием Ru/C в качестве композита. Использование Ru/AC композитов позволяет получить высокий выход сахарных спиртов (34 % сорбита и 9.0 % маннита), при этом использование Ru/ Al_2O_3 , Rh, Ir, Pd и Pt композитов не проявляют активности. Реакции проводили в течение 30 минут [53].

Наряду с использованием целлюлозы в качестве сырья использовали и целлобиозу. Так в статье [54] изучали процесс конверсии целлобиозы в сорбит. Кислотность композитов и размер частиц Ru играет ключевую роль в процессе конверсии целлобиозы в сорбит. Более высокая концентрация азотной кислоты, используемая для предварительной обработки углеродных нанотрубок позволяет получить наиболее высокий выход сорбита. Исследователи работы выяснили, что целлобиоза сначала превращается в 3-VD-глюкопиранозил-D-сорбита с помощью гидрогенолиза, а затем сорбит формируется путем расщепления В-1.4-гликозидной связи в 3-VD-глюкопиранозил-D-сорбита. Ru/CNT позволяет достигнуть наиболее эффективно прямую конверсию целлобиозы в сорбит в присутствии водорода в нейтральной водной среде. При 458 К выход сорбита достиг 87 %.

В работе [55] представлены исследования процесса конверсии целлюлозы с использованием нанотрубок в качестве носителя для композитов. На нанотрубки наносили следующие металлы Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Ag, Au и проводили исследования процесса конверсии целлюлозы со степенью кристалличности 33 % в водной среде в присутствии водорода. Авторы работы установили, что наиболее эффективным композитом для получения сорбита был Ru композит. Авторы в работе достигли 40 % выход гексаолов (в том числе 36 % сорбита). На сегодняшний день эти значения наиболее высокие из известных.

В ранее рассмотренных статьях использовали достаточно дорогие металлы в качестве композитов, однако это нецелесообразно. Для получения наиболее дешевого способа получения сорбита, были проведены исследования

с Ni композитом [56]. Однако, использование монометаллических Ni композитов показало маленькую активность в процессе реакции. Результаты показали, что биметаллические композиты Ni-Pt, нанесенные на мезопористый глинозем дают выход гексита (сорбит + маннит) равный 32.4 %, по сравнению с 5 % при использовании композита Ni. Кроме того, Ni-Pt нанесенный на мезопористую подложку бета-цеолита, показал еще более высокий выход 36.6 %. Эти результаты были получены только после 6 часовой реакции при 200 °С и давлении H₂ 50 бар. Присутствие небольшого количества Pt способствует протонированию воды и молекул водорода.

В работе [57] было проведено исследование прямой конверсии целлюлозы с использованием бифункционального композита, в который входит Ru и сульфогруппы на нано носителе. Процесс проводили в водной среде при 165 °С. Так же были проведены опыты повторного использования композита, при этом не было замечено деактивации. В статье было проведено исследование влияния температуры и времени на процесс конверсии целлюлозы. Конверсия целлюлозы увеличивается с повышением температуры, но выход сорбита достигает максимума при 165 °С. С увеличением времени увеличивается выход сорбита и достигает максимума 71.1 % при 36 ч. При более длительном времени реакции, выход сорбита уменьшается, хотя конверсия целлюлозы приближается к 100 %. Было проведено исследование влияния количества Ru на конверсию целлюлозы и выход сорбита. Использование 1 мас. % Ru/AC-SO₃H дали только 7.3 % сорбита. Было также обнаружено 6.8 % глюкозы. В случае 5, 10, и 15 мас. % Ru/AC-SO₃H, количество Ru оказалось, недостаточным, для полного гидрирования продуктов в сорбит. Композит с 10 мас. % Ru показал самый высокий выход сорбита 58.1 % и наивысшую конверсию целлюлозы 81.1 %. Эти результаты показывают, что сбалансированное соотношение Ru-субстрат имеет значительное влияние на эффективную конверсию целлюлозы в сорбит.

Процесс гидрогенолиз целлюлозы в полиспирты указанными методами не показывает высоких значений конверсии и селективности. Кроме того,

используемые катализаторы дорогостоящие и их получение является технологически сложным.

1.2.4 Процесс гидрогенолиза в ионных жидкостях

Несмотря на то, что процесс гидрогенолиз считается достаточно перспективным способом, он позволяет достичь высокой степени конверсии целлюлозы лишь с использованием различных кислот [58-62].

Применение ионных жидкостей в качестве среды для проведения реакции гидрогенолиз является одним из наиболее распространенных способов получения полиспиртов. Использование ионных жидкостей в качестве среды позволило снизить дальнейшее разложение продуктов гидрогенолиз целлюлозы. Кроме того, ионные жидкости воздействуют на кристаллическую структуру целлюлозы таким образом, что она приобретает возможность растворения в этих жидкостях, а так же приобретает более высокую каталитическую активность [63]. Авторы работы [64] провели эксперименты процесса гидрогенолиз в среде ионных жидкостях и получили конверсию более 98 %.

Целлюлозу для этого предварительно обрабатывали уксусной кислотой, что требует дополнительных временных и финансовых затрат. Стоит отметить, что особую трудность вызывает методика отделения конечных продуктов от солей, содержащихся в составе ионных жидкостей.

В обзоре по ионным жидкостям [65] авторы говорят о возможности восстановления оставшейся после реакции целлюлозы, и повторном ее использовании. Целлюлозу восстанавливали про помощи добавления воды, а затем повторно использовали. Авторы этого обзора уверяют, что использование ионных жидкостей является перспективным направлением. Однако стоит вспомнить, что ионная жидкость представляет собой соли, которые находятся в жидком состоянии при температуре ниже 100 °С. Таким образом, возникает

проблема, связанная с их утилизацией. Кроме того получение композитов, для проведения экспериментов с ионными жидкостями, очень трудоемкое.

В связи с этим стало интересно направление, связанное с исследованием субкритической воды в качестве среды для проведения гидрогенолиз целлюлозы.

1.2.5 Процесс гидрогенолиза в субкритической воде

Из литературных данных известно, что еще в 1822 году было начато изучение свойств субкритической воды [66]. В настоящее время использование субкритической воды в химических и технологических процессах является наиболее перспективным направлением исследований. Согласно диаграмме раздела фаз если в состоянии равновесия жидкость – пар кипящую жидкость нагревать и увеличивать давление, то в определенной точке плотность жидкости и пара примут одинаковые значения и граница раздела между ними исчезнет (рис. 1.6) . В этой критической точке вещество переходит в промежуточное состояние, которое нельзя отнести ни к жидкости, ни к газу. В области выше температуры критической точки существование двух фаз не возможно, при сжатии однородного флюида его плотность будет меняться от газообразного к жидкоподобному.

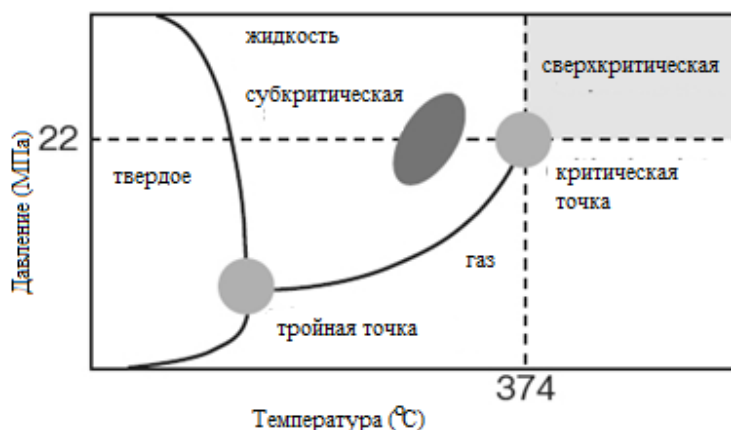


Рисунок 1.6– Фазовая диаграмма воды

Рассмотрим состояние воды в докритической точке, вода находится при меньших температурах, при этом плотность воды меняется скачком при изменении давления, жидкость переходит в парообразное состояние. В точке выше критической – в сверхкритическом состоянии, вещество будет находиться в однородном состоянии, при этом его плотность будет, меняться непрерывно. Вода может переходить в сверхкритическое состояние при температуре большей 374 °С и давлении более 22 МПа. При таких условиях вода становится универсальным растворителем и принимает кислотные свойства. Физико-химические свойства воды представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Физико-химические свойства воды при различных условиях

Параметры	Стандартные условия	Субкритическая вода	Сверхкритическая вода
Температура, °С	25	250	400
Давление, МПа	0.1	4	25
pK_w	14.0	11.2	19.4
Плотность, г/см ³	0.997	0.80	0.17
Диэлектрическая проницаемость	78.5	27.1	5.9
Вязкость, мПа•с	0.89	0.11	0.03

Молекулы воды образуют агрегаты вида $(H_2O)_{i+1}$ при стандартных условиях. При повышении температуры водородные связи разрываются, в связи с этим нарушается упорядоченность молекулярного строения. Авторы работы утверждают, что при температуре выше критической уже не существует бесконечных кластеров, на фазовой диаграмме в сверхкритической точке в области критической изотермы присутствуют молекулы с большим дефицитом водородных связей и кластеры конечных размеров, свободно вращающиеся в среде. Так как в строении сверхкритического водного флюида присутствуют кластеры, он не похож ни на газ, ни на жидкость, поскольку в такой среде часто возникают конфигурации, типичные для жидкого состояния. В настоящее время получено много экспериментальных данных по

сверхкритическому состоянию воды. Представленные данные в литературе подтверждают, что при повышении температуры и давления меняются: её диэлектрическая проницаемость, электропроводность, ионное произведение, структура водородных связей. Из всех существующих жидкостей вода, подвергается самым сильным изменениям при переходе в сверхкритическое состояние. При нормальном давлении и температуре вода является полярным растворителем. В сверхкритической воде растворимость неорганических веществ меняется, а органические вещества почти все растворяются. Небольшое отклонение давления и температуры в области критической точки способствует изменению физико-химических характеристик воды, поэтому при малейших изменениях температуры и давления в такой воде оксиды и соли могут полностью растворяться или, наоборот, осаждаться. Вода, которая сохраняет свою жидкое состояние в интервале температур от 100 °С до 374 °С в условиях повышенного давления, называется субкритической или сжатой горячей водой. Вода ионными свойствами при повышенных температурах. Этот факт указывает на то, что вода может действовать в качестве кислотного или основного композита.

Кинетика разложения сахаридов и липидов в докритической воде была рассмотрена в работе [67]. Было также показано, что вода является композитом для процесса конденсации пептидов и дикарбоновых кислот и изомеризации жирных кислот и сахаридов. Еще одной особенностью является низкая относительная диэлектрическая проницаемость воды. Константа для воды при 200 °С до 300 °С почти такая же, как у ацетона и метанола при комнатной температуре, что указывает на то что вода может быть использована для извлечения гидрофобных веществ из природных ресурсов.

Эксперименты по конверсии микрокристаллической целлюлозы в суб- и сверхкритической воде были проведены авторами работы [68] при температурах между 290 и 400 °С, давлении 25 МПа и времени процесса 0.02-13.1 сек. с использованием микрореактора проточного типа. Полученные

результаты позволяют предположить, что происходит гидролиз целлюлозы с растворением продуктов в воде при высокой температуре (рис. 1.7).

Это, вероятно, связано с расщеплением внутри- и межмолекулярных водородных связей в кристалле целлюлозы. Таким образом, однородная среда формируется в сверхкритической воде, и это приводит к резкому увеличению скорости разложения целлюлозы выше 350 °С.

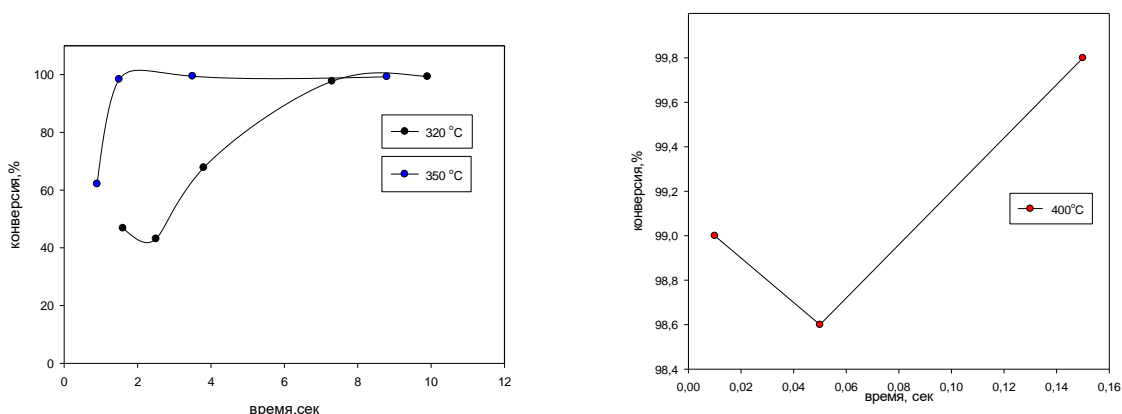


Рисунок 1.7 – Зависимость конверсии целлюлозы от времени, при различных температурах реакции

Авторы работы [69] отмечают, что реакции, проводимые в водной среде, представляют особый интерес. В работе говорится о том, что вода одновременно является растворителем, реагентом и прекурсором композита при самодиссоциации. Часто, добавление другого композита, как правило, кислотного или основного, необходимо для избегания нежелательных побочных реакций. Сверхкритическая вода обладает уникальными свойствами, которые влияют на множество различных типов реакций. Большинство реакций синтеза были изучены предпочтительно при докритической температуре для того, чтобы извлечь пользу из высокой концентрации ионов продуктов.

Kenji Mishima и Kiyoshi Matsuyama в своей работе [70] проводили эксперименты по получению глюкозы и глюконовой кислоты, без

каталитического разложения целлюлозы в горячей воде под давлением. В ходе исследования температуру воды варьировали в пределах от 523 до 583 К. Максимальная конверсии целлюлозы в глюкозу была достигнута при 559 К в результате разложения. Кроме того было изучено влияние сильных солей, таких как CaCO_3 , на поведение разложения целлюлозы в горячей воде под давлением.

Анализ жидкой фазы методом ВЭЖХ показал наличие глюкозы и олигомеров целлюлозы (рис. 1.8).

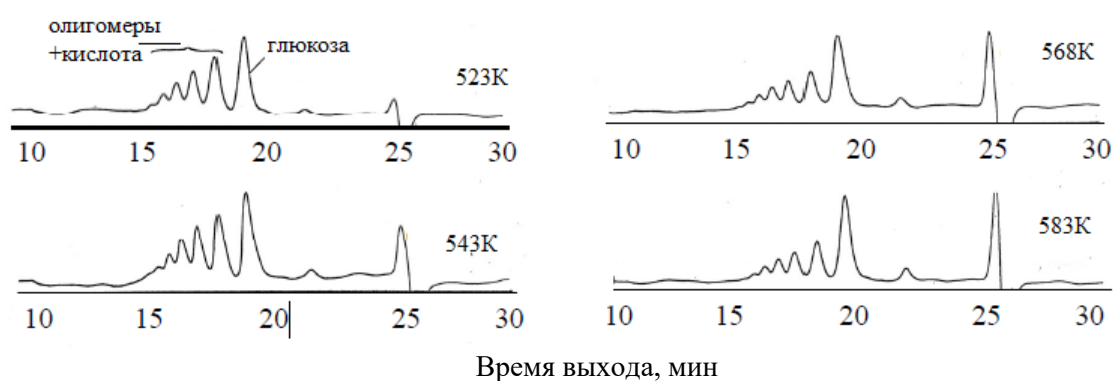


Рисунок 1.8 – Хроматограммы анализа полученной жидкой фазы при различных температурах за 40 с

Кроме того, полученные продукты анализировали методом ИК-спектроскопии. Спектры для продуктов разложения показаны на рисунке 1.9.

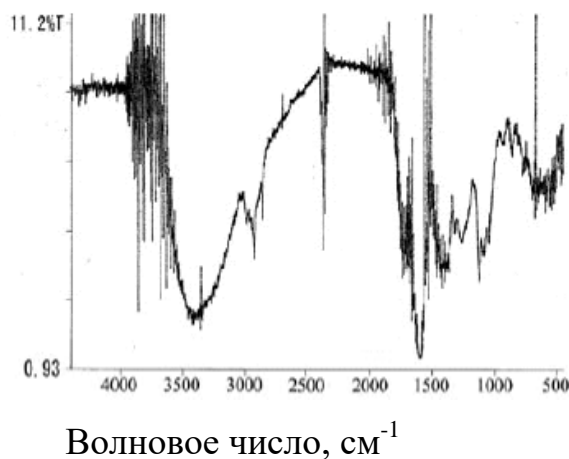


Рисунок 1.9 - ИК-Фурье спектры продуктов разложения в

горячей воде под давлением при 573 К, время реакции 40 с

Пики, относящиеся к двойной связи ($C = O$, $C = C$) появились при значениях волновых чисел 1700 и 162 cm^{-1} , это указывает на присутствие углеводных продуктов. Полученные продукты указывают на наличие глюконовой кислоты. Глюкоза, которая является продуктом разложения целлюлозы, частично окисляется в горячей воде, содержащей $CaCO_3$, и превращается в глюконовую кислоту. Глюкоза и целлюлоза селективно переходят в глюконовую кислоту при добавлении солей, таких как $CaCO_3$. Максимальную конверсию глюкозы в глюконовую кислоту равную 50 % получили при 568 К.

Использование сверх- и субкритической воды в реакции гидрогенолиза целлюлозы способствует быстрому протеканию данной реакции и получению продуктов разложения. Для снижения скорости реакции применяют металлосодержащие композиты, которые позволяют получить продукты гидрогенолиза [70-76]. В настоящее время острой проблемой проведения реакции гидрогенолиза целлюлозы является выбор металлосодержащего композита.

1.3 Композиты используемые в процессе гидрогенолиза целлюлозы до полиспиртов

1.3.1 Композиты содержащие металлы платиновой группы.

Процесс гидрогенолиза целлюлозы является достаточно сложным химическим процессом и вместе с тем не возможным без использования композитов.

Lim и др. [50] в качестве композита использовали $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Микрокристаллическую целлюлозу и $Pt/\gamma-Al_2O_3$ композит подвергали реакции в водной среде в присутствии H_2 в реакторе из нержавеющей стали в течение 4 часов. Были проведены исследования с различными условиями: 0.5 г

микрористаллической целлюлозы, 100 мл деионизированной воды, давление водорода—10, 20, 30, 40 и 50 бар, количество используемого композита— 0.1, 0.2, 0.3 и 0.4 г, температура от 175 до 250 °С с шагом в 25 °С.

Конверсия целлюлозы составила 18.88 %—100 %, при этом выход полиолов получили 1.824 % —15 %, а селективность 1.84 % — 35.42 %. Авторы отмечают, что при использовании данного композита с увеличением температуры увеличивается и конверсия. Варьирование количества композита и варьирование давления не дает значительных изменений степени конверсии целлюлозы. Выход полиолов не сильно зависит от количества композита и изменения давления, однако падает с ростом температуры. Стоит отметить, что значение селективности не сильно зависит от изменения давления, с увеличением же температуры селективность уменьшается.

Авторы работы отмечают, что молекулы сорбита становятся неустойчивыми при температурах выше 225 °С.

В работе [20] проводили сравнения Pt, Pd и Ru композитов. Наиболее активным композитом показал себя Pt/C. При его использовании авторы смогли добиться 100% конверсии целлюлозы. При использовании Pd/C композита конверсии целлюлозы достигала лишь 96 %. Авторы делают вывод о том что наиболее перспективным композитом является Pt/C. Однако использование Pt композитов является дорогим и нецелесообразным.

Авторы работы [21] проводили сравнительные исследования Pt и Ru композитов. Исследования проводили с использованием твердых композитов и в среде содержащей следовые количества минеральных кислот. Это позволило авторами объединить два способа проведения процесса гидрогенолиза. Такое количество кислоты позволяет избежать значительной коррозии, а так же получить продукты, применяя небольшое количество нейтрализующего агента. Первым этапом исследования было проведение процесса в слабом растворе HCl 35 ppm, а в качестве композитов использовали модернит и USY цеолит с отношением Si/Al>15. При времени проведения реакции равном 24 часам при следующих условиях: металл Ru, получали выход продуктов более 50 % при

конверсии 100%. Использование же в качестве активного металла Pt конверсия так же была равна 100 %, однако выход гексаолов был равен 2 %.

Авторами работы [77] были проведены исследования процесса гидрогенолиза с использованием никелевых солей в качестве композита. Проведенные исследования показали выход гексаолов равный 87.9 % в нейтральном растворе после реакции без добавления нейтрализаторов. Реакции проводили при 150 -250 °С (шаг составил 50 °С) с давлением 8-12 МПа (с шагом 2 МПа). При таких условиях получали конверсию более 94 %.

Tasuku Komanoу и другие в работе [53] провели исследования процесса конверсии целлюлозы с использованием композита Ru/C. В указанной работе сорбит получали непосредственно путем конверсии целлюлозы с использованием композита Ru/C в среде перегретой воды. Был получен выход изосорбида равный 35-50 %.

В работе [78] проводили исследование процесса гидролиза целлюлозы в глюкозу, а так же гидролиз целлобиозы в глюкозу. В качестве композита использовали частицы Ru нанесенные на мезопористый углерод (СМК-3). Авторы изучали активность композита в процессе гидролиза. Реакции проводили при высокой температуре, под давлением.

Авторы работы показали, что преобразование целлюлозы в глюкозу возможно без добавления кислоты.

В работе [79] проводили исследования, заключающиеся в получении водорода из биостойчивых полиолов, соединений, содержащих углеводородную цепь с соседними гидроксильными группами, такими как глицерин или сорбит. Авторы использовали платиновые композиты, которые являются эффективными для получения водорода в водной фазе реформингом полиолов. В ходе работы исследовали условия, при которых был получен наибольший выход водорода, зависящий от давления и температуры. Авторы работы показали, что при высокой температуре увеличивается выход водорода, но при этом с увеличением давления выход водорода уменьшается.

В работе был исследован процесс гидрирования глицерина с целью получения химических веществ, такие как 1.2-пропандиол. В качестве композита был использован Cu/ZrO₂. Данный композит показывает высокую активность и селективность по целевому продукту (1.2-пропандиол) по сравнению с некоторыми многокомпонентными композитами. Такой композит легче отделяется от продуктов, чем гомогенные композиты, описанные в литературе. В работе была достигнута конверсия глицерина более 80 %, а селективность по 1.2-пропандиолу составила около 60% при температуре 250 °С и давлении 1.5 МПа водорода.

В работе [77] было проведено исследование процесса гидрирования целлюлозы с применением различных композитов. Все композиты предварительно восстанавливали в среде H₂ в течении 2 часов при соответствующих температурах.

Стандартный эксперимент проводили при следующих условиях: реактор продували водородом, затем заполняли H₂ под давление 4 МПа, далее после нагрева до рабочей температуры включали перемешивание 1300 оборотов в минуту. По окончании реакции продукты центрифугировали и твердое вещество высушивали при температуре 353 К около 12 часов и взвешивали. Авторами работы был проведен анализ продуктов, результаты представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Гидролизное гидрирование целлюлозы на Ni / ZSM-5
КОМПОЗИТАХ

Композит	Конверсия,%	Выход гекситапов,%	Селективность гексаолов,%
Без композита	-	-	-
5% Ni/ZSM-5	86.2	27.2	31.5
17% Ni/ZSM-5	85.9	58.2	67.7
40% Ni/ZSM-5	85.5	48.6	56.8
17% Ni/ZSM-5	48.9	44.6	91.2
17% Ni/ZSM-5-DP	81.7	16.8	20.6
Условия реакции: 513 К, H ₂ 4,0 МПа, микрокристаллическая целлюлоза 0,2 г, H ₂ O, 10 мл, 4 ч, композит 100 мг.			

В статье были проведены эксперименты гидронолиза сорбита, полученные данные представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Гидрирование сорбита на Ni / ZSM-5 композитов

композит	Конверсия,%	Выход,%			
		Глюкоза	Глицерол	1,2-пропандиол	Этилегликоль
5% Ni/ZSM-5	2.6	1.3	0.8	<0.5	<0.5
17%Ni/ZSM-5	7.8	1.8	1.9	1.3	1.8
40%Ni/ZSM-5	8.6	2.0	1.7	1.2	1.9
17%Ni/ZSM-5	14.1	2.4	3.0	1.5	2.1

Условия реакции: 503К, H₂ 4.0 МПа, микрокристаллическая целлюлоза 0.2 г, 10 мл H₂O, 6ч, 100 мг композита.

Вследствие высокой активности, в исследованиях процессов конверсии целлюлозы наиболее часто используют катализаторы содержащие Ru.

1.3.2 Композиты на основе рутения

Рутениевые композиты являются наиболее популярными композитами в настоящее время. Это обусловлено достаточно хорошим выходом полиолов и достаточно большим процентом конверсии целлюлозы.

В работе [77] авторы рассматривают процесс конверсии целлюлозы в изосорбид. На рисунке 1.10 представлена схема указанного процесса.

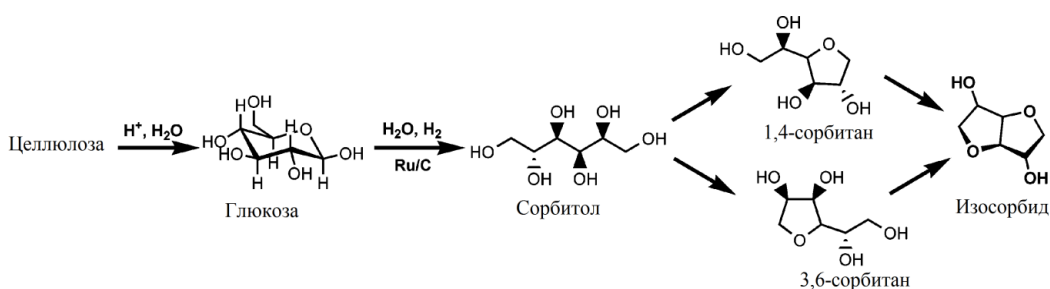


Рисунок 1.10 - Конверсия целлюлозы в изосорбид

Авторы использовали композиты на основе Ru с углеродной подложкой. Реакции проводили в кислотной среде, при этом получали 100% конверсию целлюлозы в изосорбид. В работе показано, что конверсия целлюлозы с увеличением температуры (от 468 К до 518 К) растет от 75.4% до 100%. При этом выход полиолов уменьшается с 92% до 53%. Однако стоит отметить, что проведение реакций в кислой среде приводит к возникновению коррозии используемого оборудования, а так же может нанести вред экологии.

В работе [20] проводили исследования конверсии целлюлозы с использованием следующих композитов: Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/HUSY (HUSY – ультрастабильный цеолит), Pt/SiO₂- Al₂O₃, Ru/HUSY. Полученные данные представлены на рисунке 1.11.

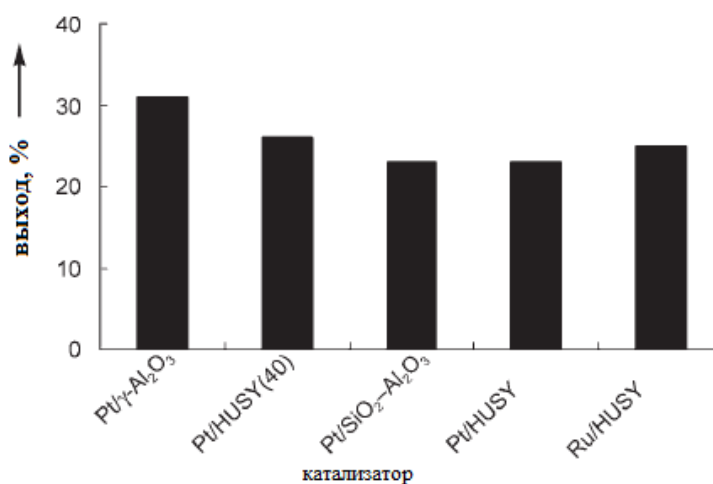


Рисунок 1.11 – Конверсия целлюлозы в сахарные спиртов. Условия реакции: целлюлоза (0.48 г), композит Pt (0.21 г), Ru композит (0.11 г; Pt, Ru 2.5 мас%), вода (60 мл), начальное H₂ давление 5 МПа, 463 К, 24 ч

В работе [53] в качестве композита использовали частицы Ru нанесенные на мезопористый углерод (СМК-3). Авторы изучали активность композита в процессе гидролиза. В работе отмечено, что с увеличением процентного содержания Ru конверсия целлюлозы увеличивалась, а общий выход продуктов уменьшался. Наибольшая конверсия составила 67.6 % и селективность

целлюлозы 48.0 %. Авторы отмечают, что Ru проявил в указанном исследовании высокую активность.

Авторы исследования [80] проводили эксперименты с использованием композита Ru/H-USY и композита Ru/H-MOR, которые показали высокую активность в кислотной среде. Была получена 100 % конверсия целлюлозы и выход гексаолов увеличивается с 51 % до 93 %.

Chen Luo и др. исследовали Ru/C композиты [51]. В ходе работы авторы показали, что увеличение содержания количества рутения в композите не значительно влияет на конверсию целлюлозы и выход продуктов. В исследовании было показано, что конверсия целлюлозы достигает значения около 38 %, а выход гексаолов около 23 %. Это говорит, о не высокой активности композита Ru/C.

Авторами работы [67] были изучены Ru композиты на различных подложках. Процесс конверсии целлюлозы в исследовании проводили в водной среде. Полученные данные представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Конверсия целлюлозы и селективность в зависимости от типа подложек

Композит	Конверсия,%	Селективность,%			
		Этиленгликоль	Гидрокси-ацетон	1,2-пропандиол	1,2,5-пентенатриол
Ru/HZSM	44.6	15.0	0.0	18.3	17.1
Ru/C	38.1	15.8	0.0	16.4	12.8
Ru/ZrO ₂	38.0	15.3	0.0	13.9	22.1
Ru/Mg-Al-O	38.0	15.0	3.4	18.3	7.5
Ru/13X	32.6	11.7	0.0	15.4	18.2
1 г целлюлозы, 0.25 г Ru композита (2 мас%), 50 г 0.05 М фосфатного буфера (pH 8), 6 МПа H ₂ , 498 К, и 5 мин.					

Таким образом, стоит отметить, что Ru композиты на подложках, представленных в работе, имеют невысокую активность.

В работе [81] использовали рутениевые композиты на различных подложках: АС, Al_2O_3 , СМК-1, СМК-3. Проведенные эксперименты [66] показали, что наиболее активным композитом является композит Ru/АС, который дает конверсию равную 83% при этом суммарный выход сорбита и маннита равен 38 % .

В работе [82] в качестве подложки для рутениевого композита рассматривали сверхсшитый полистирол (СПС). Автором работы был исследован процесс гидрирования глюкозы в сорбит. Использование композита на подложке СПС показало высокую конверсию 97 % и селективность глюкозы 98 %.

Наиболее перспективным материалом, используемым в качестве подложки, является сверхсшитый полистирол [84-85].

1.4 Кинетика процесса гидрогенолиза целлюлозы

Особый интерес в изучении процесса гидрогенолиза целлюлозы занимает вопрос кинетики. В настоящее время в литературе имеется небольшое число исследований, посвященных данному вопросу. Так как целлюлоза легко переходит в глюкозу, то многие авторы рассматривают кинетику процесса гидрогенолиза целлюлозы на примере глюкозы.

Takashi Saito и другие в своей работе исследовали пути реакции и кинетику протекания конверсии глюкозы в субкритической воде [86]. Эксперимент проводили с использованием непрерывного проточного реактора типа микро-реактор. Реакция проходила при следующих условиях: 1.5-10 мас% D (+) – глюкозы, давление варьировали в интервале 15-20 МПа, температуру реакции варьировали в интервале 200 ~ 240 °С. При протекании реакции при 240 °С и 20 МПа конверсия D (+) - глюкозы возрастала со временем. При 12 секундах конверсия глюкозы достигла 83.1 %. Высокий выход 2-фурфурола был получен при наиболее длительном времени реакции. Полученные результаты указывают на то, что происходит дегидратация реакционной смеси

D (+) - глюкозы. Высокая концентрация D-фруктозы, то есть изомера D-глюкозы, наблюдалась при достаточном малом времени реакции (рис. 1.12-1.13).

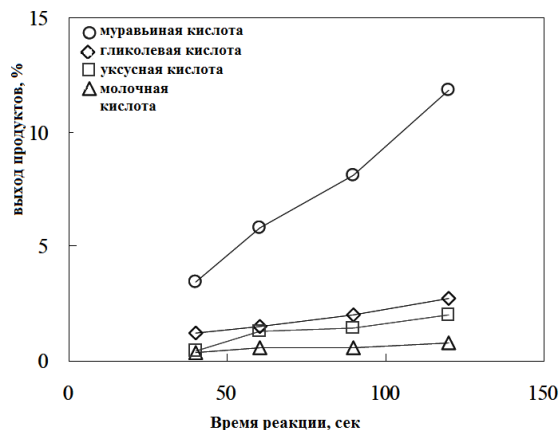


Рисунок 1.12 – Зависимость выхода продуктов конверсии глюкозы от времени реакции

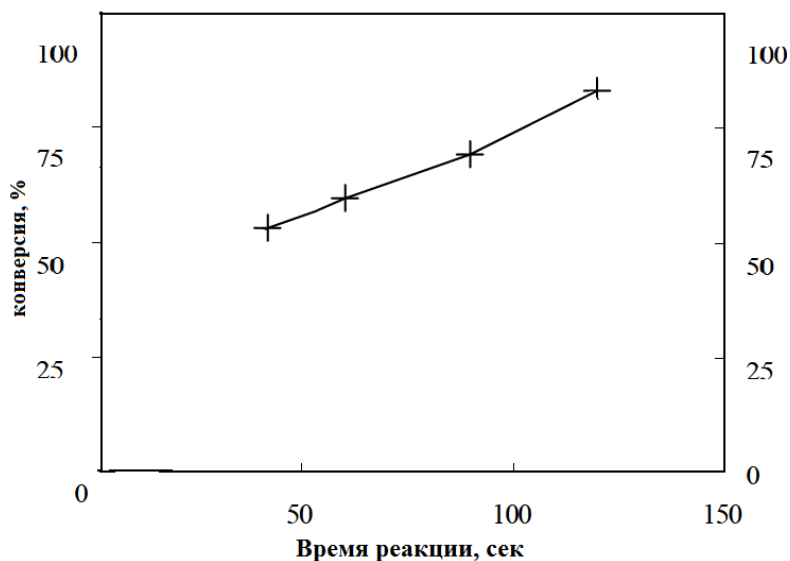


Рисунок 1.13 – Зависимость величины конверсии глюкозы от времени реакции

Авторы работы сообщают о том, что D-глюкоза изомеризуется во фруктозу и разлагается в 1.6-ангидро-β-D-глюкозы и 2-фурфурол (гликолевый альдегид). С другой стороны, органические кислоты, полученные из вторичной

реакции этих продуктов, образуют 5-ГМФ, который является продуктом дегидратации D-фруктозы (рис. 1.14).

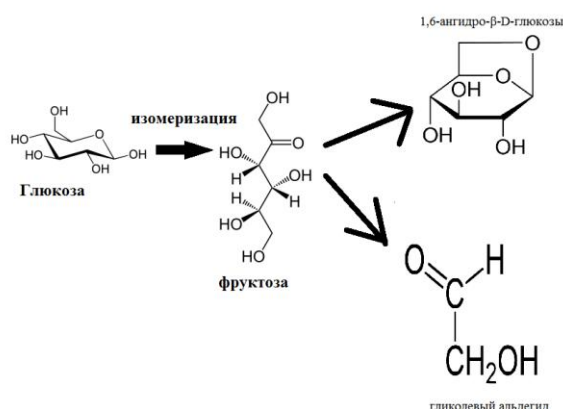


Рисунок 1.14 – Механизм реакции гидронолиз

Эксперименты по конверсии микрокристаллической целлюлозы в субкритической и сверхкритической воде были проведены при температуре от 290 до 400 °С, давлении 25 МПа и времени реакции 0.02-13.1 сек в условиях непрерывного потока в микрореакторе [87]. Механизм деструкции микрокристаллической целлюлозы в субкритической и сверхкритической воде был предложен на основе детального анализа продукта (рис. 1.15).

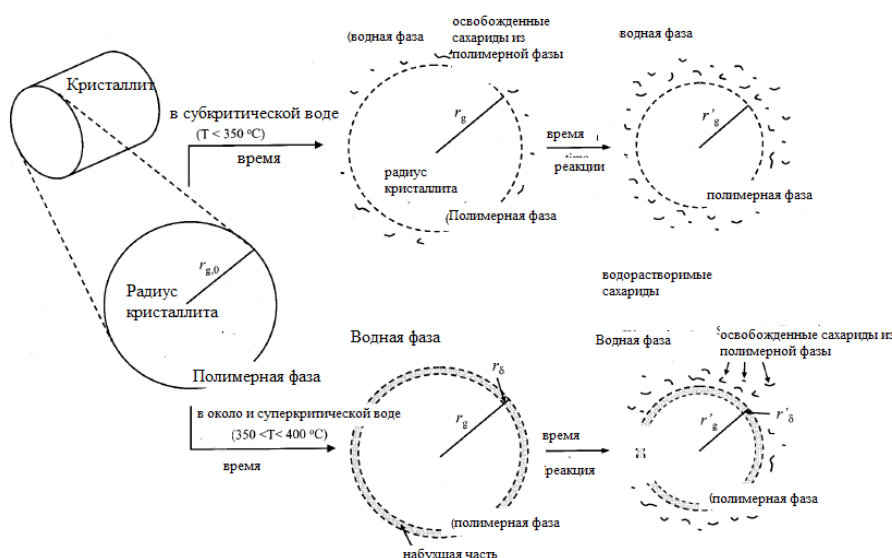


Рисунок 1.15 - Механизм реакции для конверсии микрокристаллической целлюлозы в субкритической и сверхкритической воде

В работе [88] было проведено исследование кинетики процесса гидрирования целлюлозы. Реакцию проводили под давлением H_2 5 МПа при 463 К в течение 24 часов. Были использованы композиты $Pt_{(Cl)}/Al_2O_3$ приготовленные из H_2PtCl_6 , $Pt_{(Cl,N)}/Al_2O_3$ был получен из $Pt(NH_3)_4Cl_2$, $Pt_{(N)}/Al_2O_3$ получали из $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, композиты на основе $Ru_{(N)}$ и $Ru_{(Cl)}$ получали из $Ru(NO)(NO_3)_3$ и $RuCl_3$ соответственно. В качестве подложек использовали Al_2O_3 , BP2000, XC72, AC, TiO_2 , ZrO_2 . Кроме того использовали композиты на основе Rh, Ir, Pd. Авторы отмечают, что лучшие результаты показал композит $Pt_{(N)}/BP2000$ его использование позволило получить конверсию целлюлозы равную 100 % и выход сорбита равный 52.7 %. Исследование кинетики проводили для реакции гидрирования целлюлозы с использованием композита $Pt_{(N)}/BP2000$. Авторы работы предложили механизм протекания реакции (рис. 1.16).

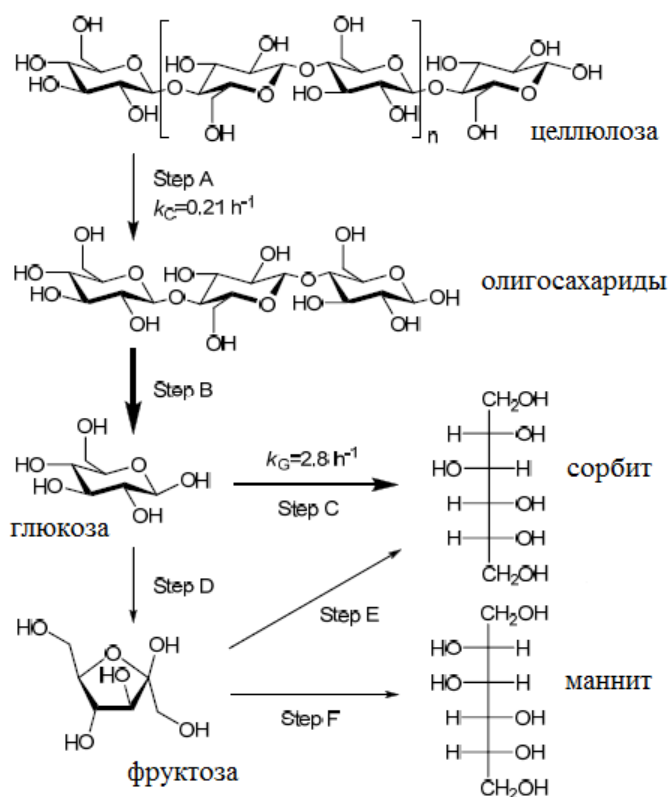


Рисунок 1.16 - Механизм протекания конверсии целлюлозы

В работе авторами отмечено, что степень конверсии целлюлозы не описывается простым кинетическим уравнением. Однако для упрощения расчета кинетических параметров в работе применяли приближение первого порядка в уравнении 1.2. В уравнении 1.3 провели преобразование интегральной формы уравнения 1.2. Используя уравнения 1.4 авторы статьи рассчитали константу скорости реакции в случае с маленькой концентрацией $k_G = 2.8 \text{ ч}^{-1}$ глюкозы.

$$d[\text{Cellulose}]/dt = -k_C[\text{Cellulose}] \quad (1.2)$$

$$\ln([\text{Cellulose}]/[\text{Cellulose}]_0) = \ln(1-X) = -k_C \cdot t \quad (1.3)$$

$$d[\text{Sorbitol}]/dt = k_G[\text{Glucose}] \quad (1.4)$$

X – конверсия целлюлозы %, $d[\text{Cellulose}]$ -изменение концентрации целлюлозы во время реакции, t - время реакции, k_C - константа скорости реакции, $[\text{Cellulose}]/[\text{Cellulose}]_0$ - отношение количества прореагировавшей целлюлозы к первоначальному количеству целлюлозы.

Согласно проведенным исследованиям в статье авторы делают вывод о том, что лимитирующие стадией реакции является гидролиз целлюлозы.

В настоящее время не проведено достаточно полного исследования кинетики гидрогенолиза целлюлозы. Это объясняет необходимость проведения более подробного исследования реакции гидрогенолиза целлюлозы.

Выводы:

1. Целлюлоза является перспективным, возобновляемым и неприщевым сырьем с целью получения химических веществ для промышленности и биотоплива II поколения.

2. Композиты с Ru в качестве активного металла наиболее эффективны в процессе гидронолиза целлюлозы. Такого рода композиты являются наиболее перспективными в настоящее время и требуют более детального изучения их свойств и поведения в условиях реакции гидронолиза целлюлозы.

3. Среди изученных способов конверсии целлюлозы наиболее перспективным и экологичным является способ конверсии целлюлозы в субкритической воде. Это обусловлено тем, что в субкритических условиях вода обладает кислотно-основными свойствами и, тем самым, способна заменить кислоты. В субкритических условиях вода обладает следующими свойствами $pK_w=11.2$, плотность 0.8 г/см^3 , диэлектрическая проницаемость 27.1, вязкость $0.11 \text{ мПа}\cdot\text{с}$.

4. Использование сверхсшитого полистирола в качестве подложки для рутения позволяет повысить эффективность используемого композита.

5. Для повышения эффективности гидронолиза целлюлозы необходимо изучить физико-химические основы этого процесса и выдвинуть гипотезу механизма его протекания.

2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ

2.1 Сырье и вспомогательные материалы

Характеристики использованного в диссертационной работе сырья и материалов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики сырья и материалов

Наименование сырья	Обозначение НТД	Сорт или артикул	Массовая доля осн. вещества, %	Примечание
1	2	3	4	5
Вода дистиллированная	ГОСТ 67909-72	–	Усл. 100	
Сверхсшитый полистирол (Purolite Int., U.K.) MN 100, MN 270, MN 500	–	–	Усл. 100	Марка MN 100 содержит аминогруппы, MN 270 без функциональных групп, MN 500 содержит сульфогруппы
Рутений (IV) гидроксихлорид чистый	ТУ 2625- 038- 00205067- 2003, ОАО Аурат	–	Усл. 100	

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5
Целлюлоза микросталлическая	–	–	усл. 100	Степень кристалличности 75 – 80 %
Водород газообразный чистый	ГОСТ Р 51673- 2000	высший сорт	усл. 100	
Азот газообразный чистый	ГОСТ 9293-74	высший сорт	усл. 100	
Промышленный композит 3.0 % Ru/C	–	–		J. Matthey, Materials Technology, U.K.
Тетрагидрофуран	ГОСТ- 29457	чда	99	
Метанол			99	Sigma-Aldrich
Гидроксид натрия	ГОСТ 4328-77	–	усл. 100	

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5
Пероксид водорода	ТУ 2611-027-78119972-2011	–	50	
Серная кислота	ГОСТ 14262-78	Ос ч	98	
D-глюкоза	–	–	≥99.5	Sigma
D-сорбит	–		≥98	Sigma
Маннит	–		≥98	Sigma
Ксилит	–		≥99	Sigma
Этиленгликоль	–		≥99.8	Sigma-Aldrich
Пропиленгликоль	–		≥99.0	Sigma-Aldrich
Глицерин	–		≥99.5	Sigma-Aldrich

2.2 Методика приготовления композитов

В качестве подложки композита использовали различные типы СПС: СПС MN 270 не имеющий функциональных групп, СПС MN 500 содержащий сульфогруппы и СПС MN 100 функционализированный аминогруппами.

Перед использованием СПС промывают водой и сушат в вакууме. Подготовленный СПС пропитывают раствором водного гидроксихлорида рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$) в комплексном растворителе: тетрагидрофуран + метанол + вода в соотношении 4:1:1 при комнатной температуре. Композит высушивается при температуре 70 °С и обрабатывается раствором NaOH и H_2O_2 при 80 °С. Затем композит промывали водой до исчезновения реакции на

хлорид-анионы в промывных водах и высушивали при 85 °С. Далее композит восстанавливали в среде водорода при атмосферном давлении и средней температуре около 300 °С в течение 2 часов. Приготовленный рутенийсодержащий композит хранили на воздухе.

Контроль размера фракции частиц композита осуществляли просеиванием исходного измельченного носителя через сито с размером ячеек 60 мкм. Приготовлены композиты с содержанием рутения 0.5, 1, 3 и 5 % при варьировании матрицы композита: СПС MN 270, СПС MN 100, СПС MN 500.

Для сравнения эффективности рутений содержащих композитов использовался промышленный образец 3 % Ru/C, приобретенный в J. Matthey, Materials Technology, U.K.

2.3 Оборудование и методики проведения экспериментов

2.3.1 Реактор высокого давления PARR 4843

На рисунке 2.1 представлен стальной реактор высокого давления PARR 4843 (USA) в котором проводился процесс гидрогенолиза целлюлозы. Цифрами обозначены следующие узлы реактора: 1- металлический стакан для проведения реакции имеющий объем 50 см³, 2-электрообогреватель, 3 - вентиль для подвода водорода, 4 - вентиль для сброса давления водорода, 5 – термopара, 6 – мешалка, 7 – стальная магистраль по которой подводится водород в реактор, 8 – патрубки для подвода воды для охлаждения привода мешалки.



Рисунок 2.1 – Реактор высокого давления PARR 4843

Реакционную суспензию, состоящую из определенного количества микрокристаллической целлюлозы, рутенийсодержащего композита (из расчета 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы) и 30 мл дистиллированной воды помещали в металлический стакан (1). Загруженный и собранный реактор продували газообразным водородом для удаления воздуха. Продувку осуществляли трижды с помощью вентиля 3 и 4. После продувки закрывали вентиль (4), и при помощи вентиля (3) в металлическом стакане (1) создавали давление водорода, приблизительно на 15 атм. ниже рабочего давления [83]. Далее металлический стакан (1) помещали в электрообогреватель (2). После этого включили электрообогреватель (2), затем включили перемешивание, которое осуществлялось пропеллерной мешалкой (6), это позволило предотвратить образование локальных зон перегрева и насыщения поверхности композита водородом. На первоначальном этапе нагрева устанавливали режим мешалки (6), который соответствовал 100 об/мин. Затем по достижении рабочей температуры, обороты мешалки увеличивали до 600 об/мин, при этом образовавшийся избыток давления стравливали при помощи открытия вентиля (4). Отсчет времени реакции начинали при достижении рабочей температуры,

установлении реакционного давления и режима перемешивания. По истечении времени реакции, выключали нагрев, останавливали перемешивание и быстро остужали реакционную смесь в реакторе. Далее реакционную смесь отправляли на анализ для определения количества получившихся продуктов.

2.3.2 Анализ жидкой фазы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

После охлаждения реакционной смеси композит и остаток негидролизованной целлюлозы отделяли фильтрованием. Для фильтрования использовали складчатый фильтр из обеззоленной фильтровальной бумаги. После отделения твердой фазы объем реакционной смеси доводили до 100 мл в мерной стеклянной колбе, анализировали на ВЭЖХ.

Анализ проводили посредством высокоэффективного жидкостного хроматографа UltiMate 3000 (Dionex, США), который оснащен рефрактометрическим детектором. Для разделения реакционной смеси на фракции использовали колонку Reprogel-H (500 × 10 мм, число теоретических тарелок — 160 000). Температура колонки составляла 25 °С. Раствор серной кислоты (9 ммоль/л) с давлением 6.5 МПа и расходом 0.5 мл/мин применяли в качестве элюента. Для получения более точного результата пробу забирали для анализа два раза. Время проведения анализа для одной пробы составляло 60 минут.

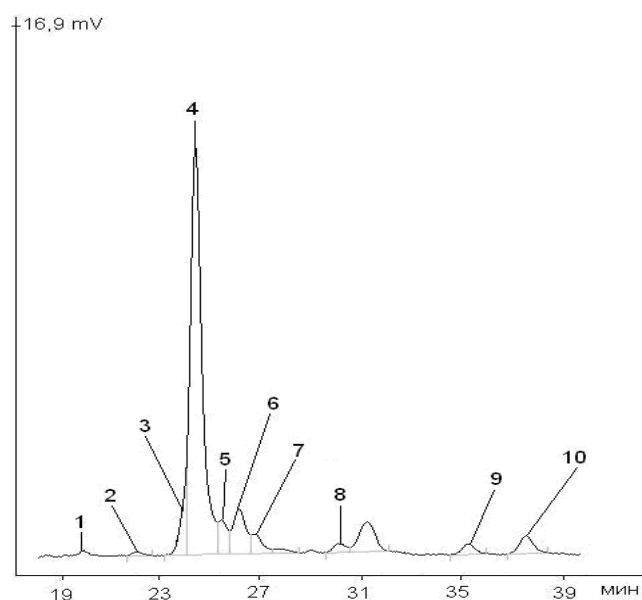


Рисунок 2.2 – Хроматограмма анализа продуктов гидрогенолиза целлюлозы, при следующих условиях реакции: $T=478$ К, $p_{H_2}=60$ атм, $V_{H_2O}=30$ мл, 3 % Ru/СПС MN 270, $\tau=60$ мин, частота перемешивания 600 об/мин, 1 – целлобиоза, 2 – глюкоза, 3 – маннит, 4 – сорбит, 5 – 1,4-сорбитан, 6 – ксилит, 7 – эритрит, 8 – глицерин, 9 – этиленгликоль, 10 – пропиленгликоль

На рисунке 2.2 представлена хроматограмма анализа реакционной смеси после проведения эксперимента. Основными продуктами гидрогенолиза целлюлозы являются сорбит (С), 1,4-сорбитан (1,4-С), маннит (М), ксилит (К), глицерин (Г), эритрит (Э), глюкоза (Гл), целлобиоза (Ц), этиленгликоль (ЭГ), пропиленгликоль (ПГ) [76].

2.3.3 Анализ газовой фазы газохроматографическим методом

Для анализа газовой фазы реакционных продуктов использовался газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (Россия, Мета-Хром), оснащенный детекторами ПИД и ДТП последовательно подключенными. Анализируемую газовую смесь вводили в испаритель специализированным шприцем Hamilton имеющим объем 1 мл. Чтобы разделить все имеющиеся в смеси компоненты использовали насадочную колонку 2.5 м x 3 мм заполненную адсорбентом MN-

270 (Purolite Inc) с фракцией 125-250 мкм. Разделение газообразной смеси происходило при помощи программы устанавливающей температуру термостата: 40 °С (4 мин) → 15 °/мин (250 °С) → 12 мин (250 °С). При этом значение температур испарителя и детектора составляли 260 °С. Газом носителем использовали гелий с расходом 30 мл/мин и давлением 3.5 атм.

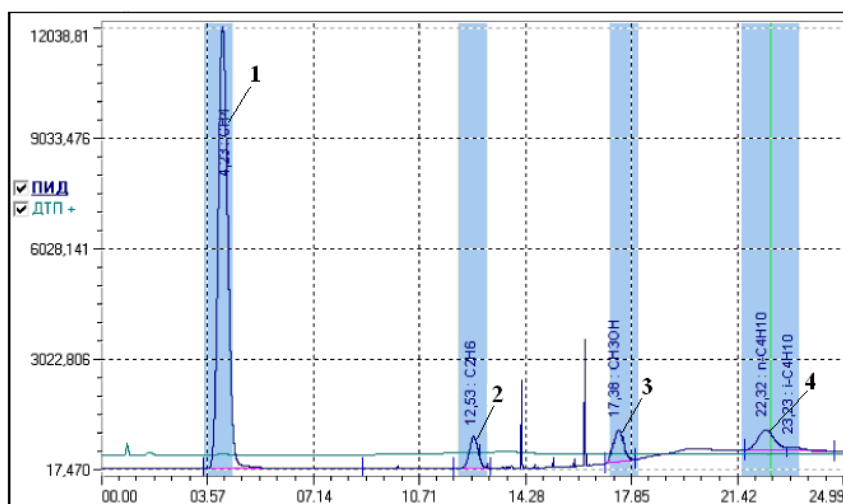


Рисунок 2.3 –Хроматограмма анализа газовой фазы после проведения гидрогенолиза целлюлозы при следующих условиях $T=478$ К, $p_{H_2}=60$ атм, $V_{H_2O}=30$ мл, $\tau=60$ мин, частота перемешивания 600 об/мин:

1 –метан, 2 –этан, 3 –пропан, 4 – изобутан

Чтобы определить состав реакционной газовой смеси использовали метод абсолютных концентраций. С учетом того, что газообразные продукты получали в условиях, отличающихся от нормальных (273 К, 1 атм), применяли закон Менделеева - Клапейрона и делали соответствующий пересчет. Перед тем как отобрать пробу шприц-дозатор продували три раза, чтобы избежать попадания посторонних газов в анализируемую смесь.

Пример хроматограммы анализа газовой фазы представлен на рисунке 2.3. Данный метод имеет погрешность 5 %.

2.3.4 Хромато-масс-спектрометрический анализ

Хромато-масс-спектрометрический анализ был проведен на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). С помощью программного комплекса MSSolution версия 2.5, входящего в комплект поставки оборудования осуществляли сбор и обработку полученных данных. В связи с тем, что сахара представляют собой нелетучие вещества, их необходимо перевести в легколетучие производные. Пробу для анализа готовили следующим образом: 0.01 мл стандартного водного раствора ксилита (0.1 моль/л) смешивали с 0.01 мл анализируемого раствора. Приготовленную смесь упаривали лиофильной сушкой до сухого остатка при температуре 55 – 65 °С. Затем образовавшийся сухой остаток растворялся в 0.4 мл пиридина, к раствору образца добавлялись 0.2 мл триметилхлорсилана и 0.35 мл гексаметилдисилазана. Пробу отстаивали, после чего проводили анализ жидкой фазы.

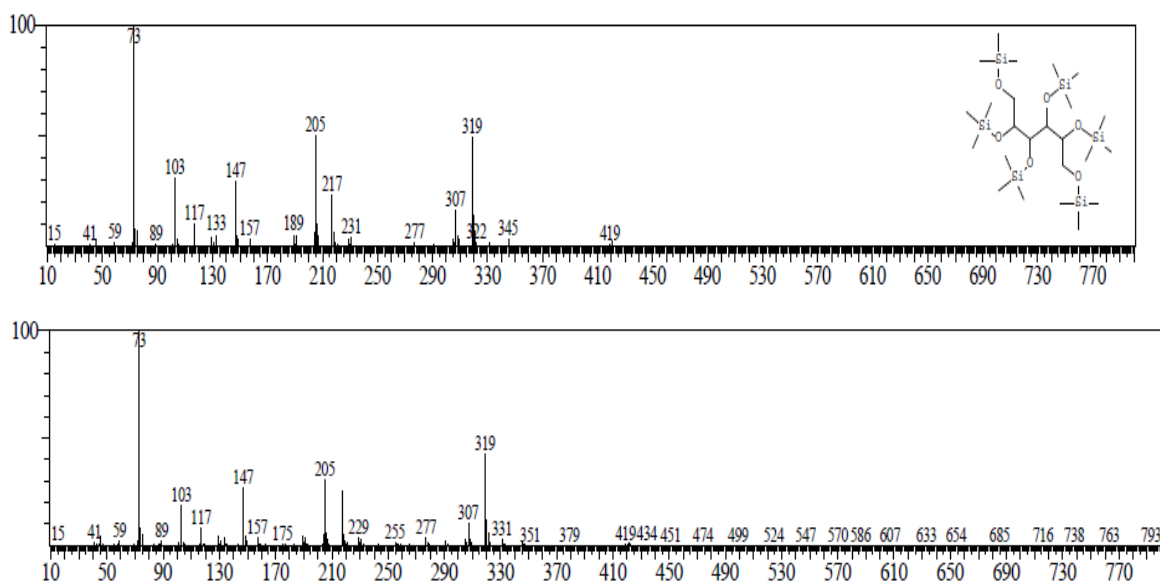
Анализ проводился при следующих условиях:

- продолжительность анализа – 81 мин.;
- начальная температура колонки 50 °С выдерживалась в течение 1 мин., затем температура повышалась до 210 °С со скоростью 2 °С/мин;
- температура инжектора 280 °С;
- давление гелия 53.6 кПа;
- колонка HP-1MS: L=30 мм; d=0.25 мм; толщина пленки 0.25 мкм;
- общий поток гелия 81.5 мл/мин;
- линейная скорость потока гелия 36.3 см/с;
- сплит автоматический;
- температура источников ионов 260 °С;
- температура 280 °С;
- режим сканирования от 10 до 800 m/z;
- скорость сканирования 1666;
- ионизация электронным ударом.

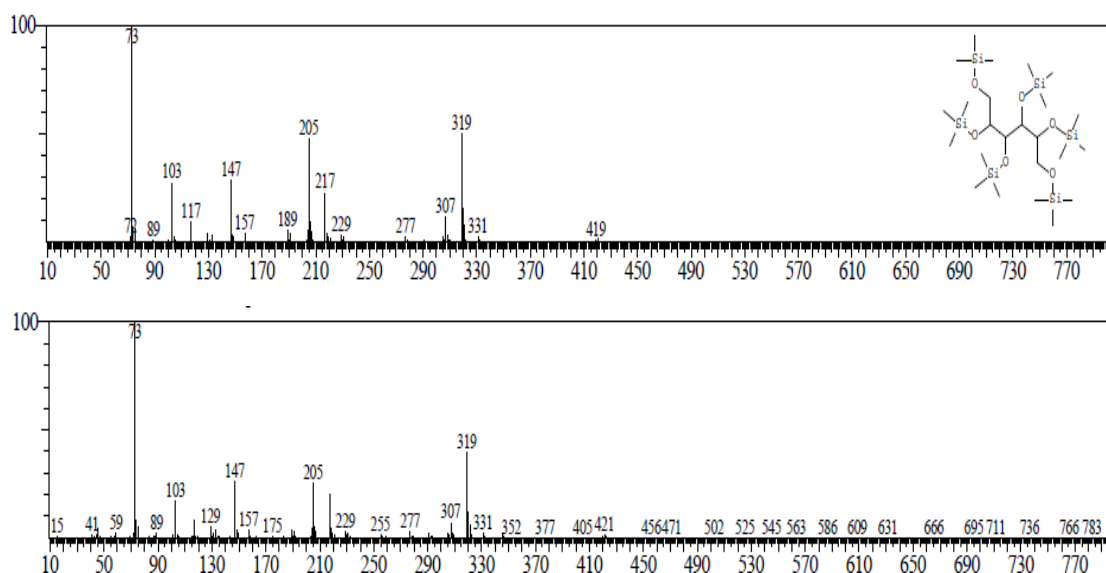
Методом внутренней нормализации проводили обработку полученной хроматограммы. За количество вещества содержащегося в пробе принималось отношение площади пика данного вещества к сумме площадей всех пиков. Пики размечались автоматически. Автоматическое интегрирование проводили с 5-ой минуты. Для определения качественного содержания продуктов реакции проводили сравнение стандартных спектров из библиотек NIST08 и NIST08s с экспериментальными спектрами.

Примеры полученных масс-спектров продуктов реакции представлены на рисунке 2.4. Было установлено, что идентифицированные силильные производные полностью соответствуют наличию в анализируемой пробе сорбита, маннита, ксилита, сорбитана, глицерина, эритрита, этиленгликоля, пропиленгликоля. Также были обнаружены следовые количества , гликолевой кислоты, метанола, 3-метилбутан-1.2-диола, 2-метил-1.2-диола, пентан-1.5-диола, бутан-1.4-диола, гексан-1.2.6-триола, гексан-1.2.3.4.5-пентола, гексан-1.2.5.6-тетрола, гексан-1.2.3.5.6-пентола.

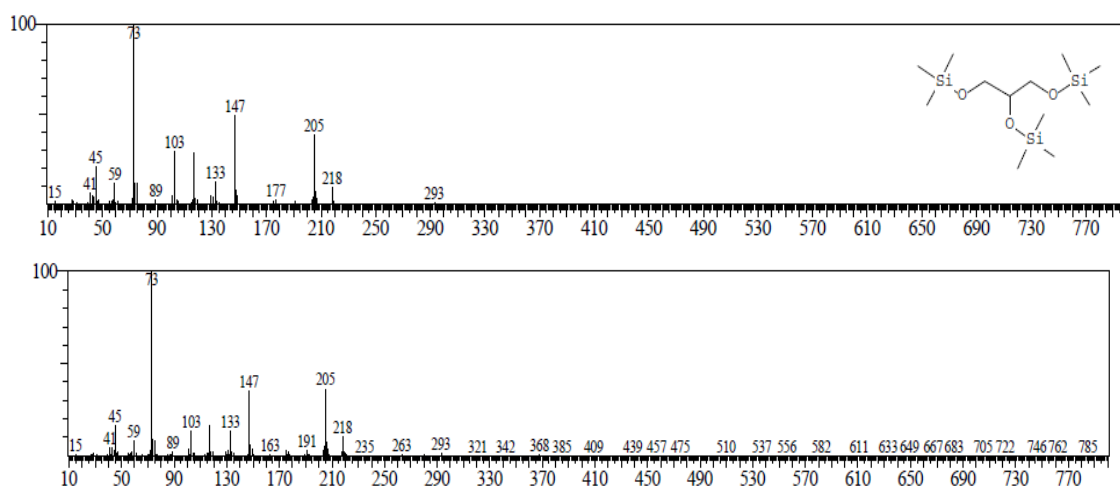
Погрешность данного метода составляет 5 %.



а) Библиотечный (верхний) и экспериментальный (нижний) спектры, соответствующие силильному производному сорбита



б) Библиотечный (верхний) и экспериментальный (нижний) спектры, соответствующие силильному производному маннита



в) Библиотечный (верхний) и экспериментальный (нижний) спектры, соответствующие силильному производному глицерина

Рисунок 2.4 - Масс-спектры продуктов реакции

2.3.5 Термогравиметрический анализ микрокристаллической целлюлозы

Чтобы определить степень влажности используемой в процессе конверсии целлюлозы был проведен термогравиметрический анализ на термомикровесах TG 209 F1 ASC (Netzsch, Германия) [89]. Влажность

определяли как функцию от температуры и времени, по изменению массы образца. Нагревание проводили в интервале температур 20–200 °С. Анализ проводили в течение 400 минут. При нагреве анализируемого образца до 100 °С потеря массы составила 2.05 % (рис. 2.5). С ростом температуры наблюдалось незначительно изменение массы (0.45 %), которое вызвано термодеструкцией ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.

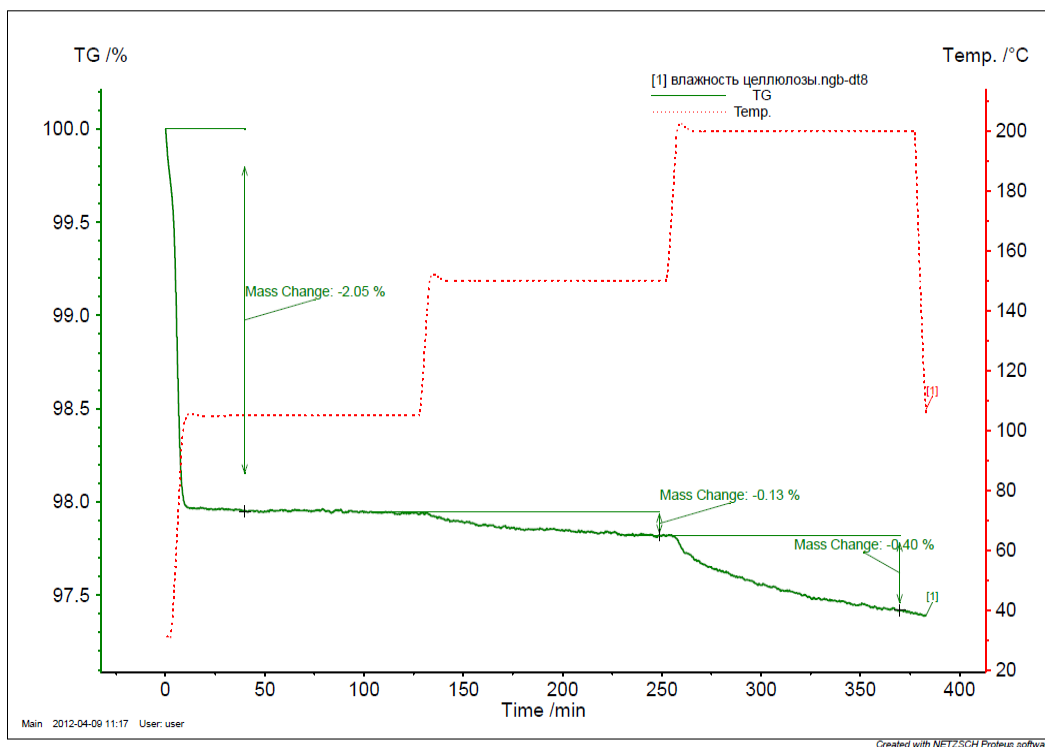


Рисунок 2.5 - Потеря массы образца микрокристаллической целлюлозы в ходе анализа

2.4 Физико-химические методы исследования рутенийсодержащих композитов на основе сверхсшитого полистирола

2.4.1 Термогравиметрический анализ сверхсшитого полистирола

Термогравиметрический анализ образцов сверхсшитого полистирола марок MN 270, MN 100, MN 500 был выполнен посредством термогравиметрического анализатора TG 209 IRIS, оборудованного дифференциальным сканирующим калориметром DSC 204 PHOENIX (NETZSCH, Germany).

2.4.2 Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный анализ на содержание Ru был проведен с помощью рентгеновской флуоресценции на спектрометре Zeiss Jena VRA-30 оснащенным Mo анодом, анализатором (LiF кристалл) и SZ детектором. Анализ проводили с использованием $Co K_L$. Серию стандартных образцов готовили путем смешивания 1 г. чистого полистирола с 10 – 20 мг стандартного соединения. Время анализа составляло 10 с. Погрешность метода $\pm 1 \%$. Элементный анализ был выполнен в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

2.4.3 Метод низкотемпературной адсорбции азота

Значения площади удельной поверхности и пористости, исследуемых в работе рутенийсодержащих композитов и исходных образцов СПС определялись методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью устройства предварительной подготовки образцов Beckman Coulter Sa-Prep (Coulter Corporation, США) и анализатора поверхности Beckman Coulter SA 3100. Перед проведением анализа образцы дегазировали при температуре 120

°C в вакууме в течение 1 часа. Представленный метод обладает погрешностью 10 %.

2.4.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования распределения частиц активной фазы рутенийсодержащих композитов и определения размера частиц использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронные микрофотографии получены при помощи просвечивающего микроскопа JEOL JEM1010 с ускоряющим напряжением 80 кВ (Department of Chemistry and Biology, Indiana University, США). Исходный порошок образца закрепляли эпоксидной смолой и проводили микросрез гранулы. В ходе исследования получили изображения тонких срезов с помощью цифровой камеры Gatan. Полученные изображения были проанализированы при помощи программного обеспечения пакета Adobe Photoshop и обработки Scion Image Toolkit.

2.4.5 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Рентгенофотоэлектронные спектры поверхности рутенийсодержащего композита получали с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС – 2403 М-Т СКБ АП РАН, оснащенного источником рентгеновских лучей Mg K α /Al K α XR-50 (Specs GmbH) и анализатором энергии RHOIBOS 100-MCD (Specs GmbH). Для возбуждения фотоэлектронов применялось характеристическое излучение Mg K α ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность излучения составляла 100 Вт. Спектры получали при давлении не ниже $2 \cdot 10^{-6}$ Па. Перед анализом образцов проводилась их дегазирование при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-6}$ Па в течении часа. Из образца выбиваются электроны под действием рентгеновских лучей обладающих определенным значением энергии. На приборе снимается спектр, представляющий собой зависимость интенсивности потока эмитированных электронов от энергии связи этих

электронов в образце, и измеряется кинетическая энергия выбитых электронов. Зависимость интенсивности потока эмитированных электронов от энергии связи этих электронов в образце рассчитывается по формуле 2.1:

$$E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} + \phi, \text{ где} \quad (2.1)$$

$E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона на энергетическом подуровне;

$h\nu$ – энергия рентгеновского кванта;

$E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия электрона;

ϕ – работа выхода материала спектрометра.

Были проведены качественный (определение химических сдвигов аналитических подуровней элементов) и количественный (определение концентраций атомов на поверхности) анализы по полученным спектрам.

Данный метод имеет погрешность 1 - 10 % в зависимости от содержания элемента. Чувствительность измерения концентрации элемента равна 0.5 – 1.0 % в расчете на приповерхностный слой или около 10 % в расчете на монослой гладкой поверхности.

2.4.6 Метод инфракрасной Фурье – спектроскопии

Исследование адсорбции проводили методом инфракрасной Фурье – спектроскопии на ИК – Фурье спектрофотометре IR Prestige 21 в институте нано и биотехнологии Тверского государственного технического университета. ИК-Фурье спектрофотометр снабжен приставкой диффузного отражения, позволяющей анализировать неоднородные образцы с высокой точностью в спектральном диапазоне 350-7800 см⁻¹. Высокая чувствительность обеспечивалась за счет специального керамического источника излучения, интерферометра с позолоченными зеркалами и термостабилизированного детектора DLATGS для средней инфракрасной области. Переключение рабочих

областей инфракрасного излучения (NIR – MIR – FIR) осуществлялось путем установки распознаваемых светоделителей с автоматической сменой источников излучения и детекторов. В качестве фонового спектра применяли спектр образца KBr, измельченного до фракции менее 2 мкм.

Спектры регистрировались в диапазоне 250-4000 см^{-1} с шагом 4 см^{-1} . Погрешность для данного метода составляет $\pm 0.05 \text{ см}^{-1}$ (по смещению пиков).

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы

3.1.1 Исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды

Изучение основ процесса гидрогенолиза целлюлозы в полиспирты в субкритической воде имеет большое значение для химической и топливной промышленности по следующим причинам:

- использование непищевого сырья;
- применение субкритической воды в качестве реакционной среды позволяет снизить вред, наносимый окружающей среде при использовании минеральных кислот или щелочей, а также уменьшить износ оборудования, применяемого для проведения данного процесса.

Гидролиз целлюлозы в субкритической воде имеет ряд преимуществ, которые делают этот метод наиболее перспективным в процессах переработки целлюлозной биомассы. Такой гидролиз протекает быстро, не требует наличия минеральных кислот или щелочей и в конечном итоге получается водный раствор продуктов гидролиза. Субкритическая вода – это вода при температурах от 100 до 374 °С и соответствующих давлениях – от 0.1 до 22.0 МПа. Как реакционная среда она характеризуется рядом уникальных свойств. Например, при 250 °С pK_w такой воды имеет минимальное значение и равно 11.2, соответственно, концентрация ионов H_3O^+ или OH^- в ней в 25 раз больше, чем в воде при нормальных условиях, что делает субкритическую воду эффективной средой для проведения кислотно- и основно-катализируемых реакций. Уменьшение вязкости воды с 0.89 мПа·с (н.у.) до 0.11 мПа·с (при температуре 250 °С) способствует устранению затруднений, связанных с внешним массопереносом реагентов. Кроме того, вследствие уменьшения

значения диэлектрической проницаемости увеличивается растворимость в воде газов и гидрофобных веществ.

Гидрогенолиз целлюлозы в субкритической воде представляет собой достаточно сложный химический процесс, который подвержен влиянию большого количества параметров. В ходе диссертационного исследования проведена оценка влияния на процесс гидрогенолиза целлюлозы следующих параметров:

- температуры процесса;
- парциального давления водорода;
- времени проведения процесса;
- режима перемешивания;
- содержания рутения в композите;
- соотношения Ru/ целлюлозы;
- объема дистиллированной воды.

Для выдвижения гипотезы механизма гидролитического гидрирования учитывался тот факт, что процесс проходит в две стадии: гидролиза целлюлозы до глюкозы и ее последующего гидрогенолиза до полиолов. Экспериментально было показано, что лимитирующей стадией всего процесса является гидрогенолиз глюкозы и изучалась кинетика именно этой стадии.

Для подбора кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции. Дополнительно исследовались процессы гидрогенолиза чистых веществ: сорбита, ксилита, эритрита, этиленгликоля, глицерина и пропиленгликоля. На основе экспериментальных данных были предложены возможные пути превращений и схема гидрогенолиза целлюлозы

Эффективность процесса гидрогенолиза определялась конверсией целлюлозы и селективностью по основным продуктам.

Конверсию целлюлозы рассчитывали по формуле 3.1.

$$\text{Конверсия} = m_{\text{гидр}}/m_0, \quad (3.1)$$

Концентрации продуктов конверсии целлюлозы в жидкой фазе определяли методом ВЭЖХ. Значение селективности рассчитывалось на основе полученных результатов по формуле 3.2.

$$\text{Селективность} = m_{\text{обр}}/m_{\text{гидр}} \quad (3.2)$$

где m_0 - масса целлюлозы, загруженной в реактор, г;

$m_{\text{обр}}$ - масса образовавшихся продуктов, г;

$m_{\text{гидр}}$ -масса гидролизованной целлюлозы, г.

3.1.2 Влияние температуры на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы

Для изучения влияния температуры на процесс гидрогенолиза целлюлозы проводили эксперименты при следующих значениях: 448 К, 463 К, 478 К, 493 К и 507 К. Полученные результаты (рис. 3.1, табл. 3.1) показывают, что зависимость конверсии целлюлозы от температуры имеет линейный характер и наблюдается увеличение конверсии с 19 % до 86.3 % при подъеме температуры от 448 К до 507 соответственно (рис. 3.1, таб. 3.1). Наблюдаемая зависимость объясняется тем, что при увеличении температуры повышается концентрация ионов H_3O^+ и OH^- в воде.

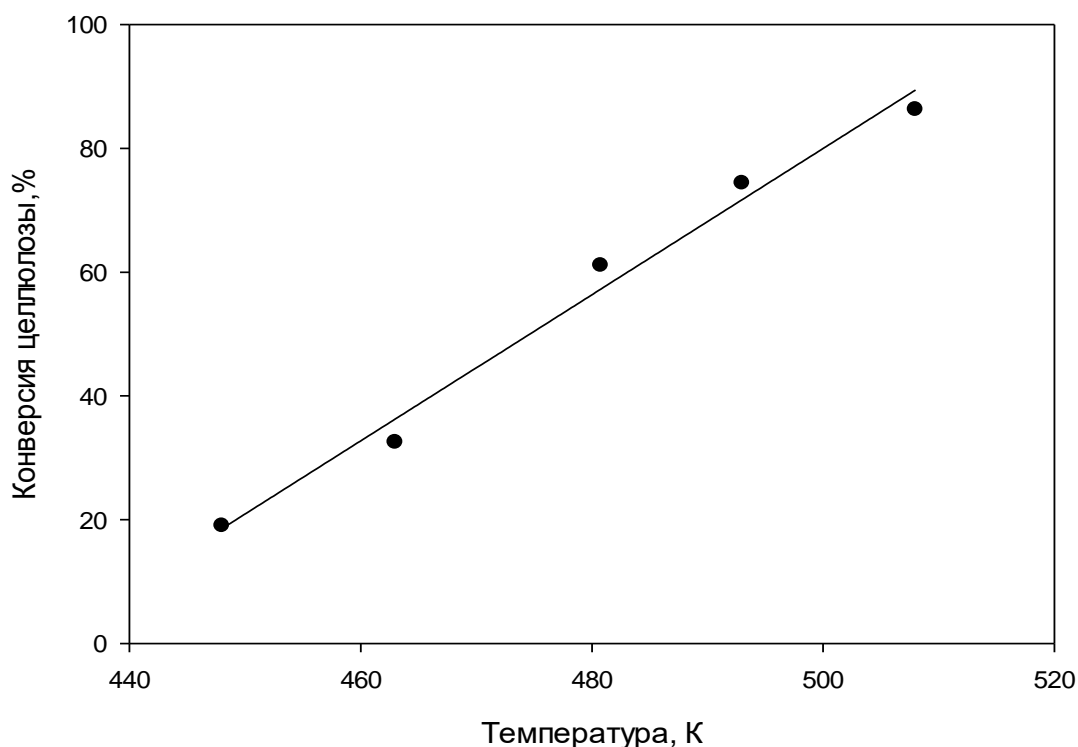


Рисунок 3.1 – Зависимость конверсии целлюлозы от температуры; 60 атм H_2 , 30 мл воды, 3 % Ru/СПС MN 270; соотношение 0.042/1 (ммоль Ru /на 1 г целлюлозы), 5 мин, 600 об/мин

В таблице 3.1 представлены результаты влияния температуры гидрогенолиза целлюлозы на селективность по гексаолам. Из полученных данных видно, что в интервале температур от 448 К до 478 К селективность по гексаолам увеличивается, затем в диапазоне от 478 К до 508 К селективность падает. Снижение селективности по гексаолам объясняется тем, что при температуре выше 478 К увеличивается скорость гидрогенолиза с образованием низших полиолов и газообразных продуктов (табл. 3.1). Наибольшее значение селективности по гексаолам (43.5 % по сорбиту и 3.7 % по манниту) было получено температуре процесса 478 К. Конверсия целлюлозы при этой температуре достигала 64%.

Таблица 3.1 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам от температуры

Температура, К	X*, %	Селективность*, %									
		С	М	1.4-С	К	Э	Г	ПГ	ЭГ	Метан	н/п
448	19.0	3.0	1.5	12.7	13.1	10.5	14.2	13.7	14.9	7.1	9.3
463	32.5	25.1	3.3	8.9	9.3	6.6	8.6	9.3	10.4	7.7	10.8
478	64.0	43.5	3.7	5.5	8.4	3.2	5.5	4.4	9.3	8.0	8.5
493	74.4	25.5	2.0	7.8	10.1	10.5	8.7	7.0	9.5	9.2	9.7
508	86.3	23.7	1.7	8.2	8.0	7.4	9.3	9.2	11.7	10.5	10.3

* 60 атм H₂, 60 мин, 30 мл воды, 3 % Ru/СПС MN 270; соотношение 0.042/1 (ммоль Ru /на 1 г целлюлозы), 600 мин⁻¹;
С– сорбит, М– маннит, 1.4-С – 1.4-сорбитан, К – ксилит, Э – эритрит, Г – глицерин, ПГ – пропиленгликоль, ЭГ – этиленгликоль, н/п – неидентифицированные продукты

3.1.3 Влияние парциального давления водорода на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы

Изменение величины парциального давления водорода значительно влияет на его количество во время проведения процесса в жидкой фазе, а так же на степень его адсорбции на поверхности рутенийсодержащего композита.

Для исследования влияния парциального давления водорода на конверсию целлюлозы проводили ряд экспериментов при следующих условиях: температура – 478 К; время процесса – 60 минут; скорость перемешивания – 600 мин⁻¹; масса целлюлозы – 0.5 г; масса рутенийсодержащего композита – 0.07 г.

Величину парциального давления водорода варьировали в интервале от 40 до 130 атм. Зависимость конверсии целлюлозы от парциального давления водорода представлена на рисунке 3.2

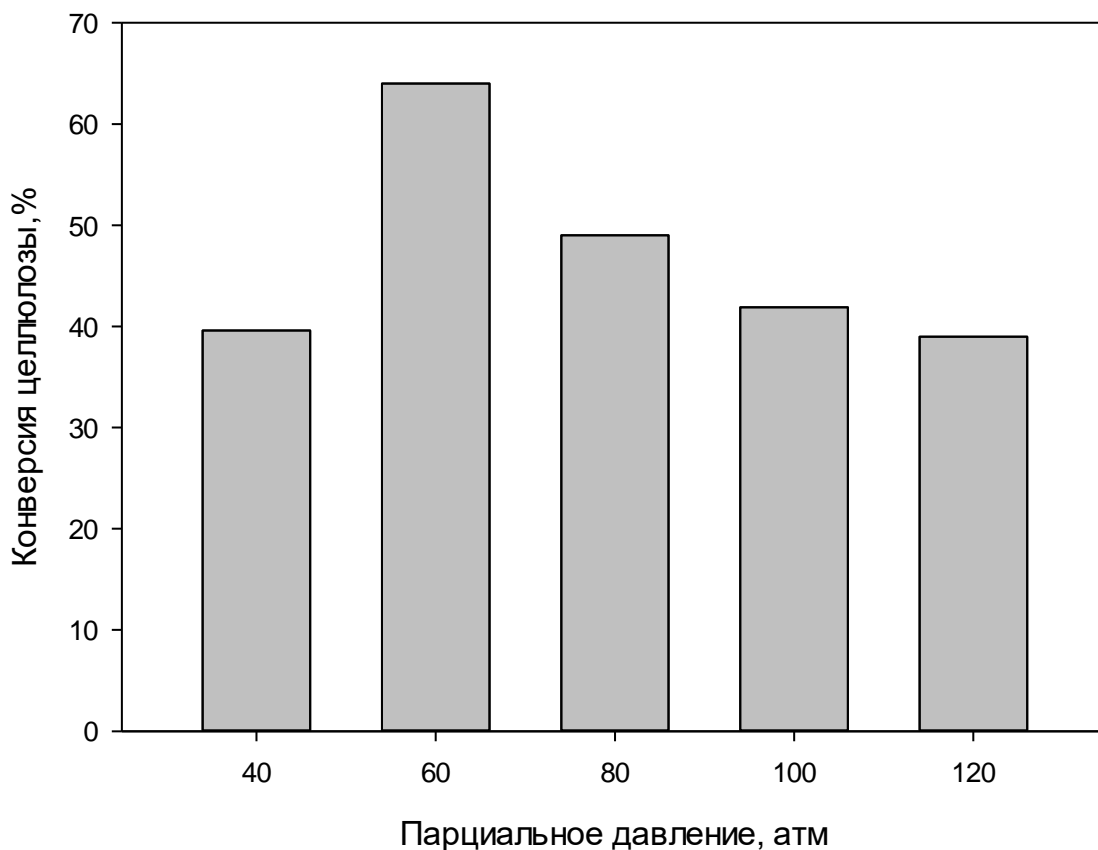


Рисунок 3.2 – Зависимость конверсии целлюлозы от парциального давления водорода

Как видно из рисунка 3.2 наибольшее значение конверсии целлюлозы достигается при давлении водорода равном 60 атм. С увеличением парциального давления водорода уменьшается величина конверсии целлюлозы, а при 120 атм принимает минимальное значение (рис.3.2, табл.3.2). По-видимому, это обусловлено тем, что при высоком давлении поры рутенийсодержащего композита в основном занимают молекулы газа, закрывая тем самым активные центры для субстрата.

Зависимость величины селективности по сорбиту и манниту от парциального давления водорода представлена на рисунке 3.3 и таблице 3.2. Из

полученных данных видно, что при давлении в 60 атм селективность по сорбиту достигает максимального значения и равна 43.5 %, а по манниту селективность принимает значение равное 3.7 %. С увеличением парциального давления до 120 атм селективность по сорбиту падает до 23.3 %, а при уменьшении до 40 атм достигается минимальное значение селективности по сорбиту - 22.1 %. Представленные данные (рис. 3.3 и табл. 3.2) показывают, что селективность по манниту практически не зависит от давления водорода и колеблется в интервале от 5.7% до 6.1%.

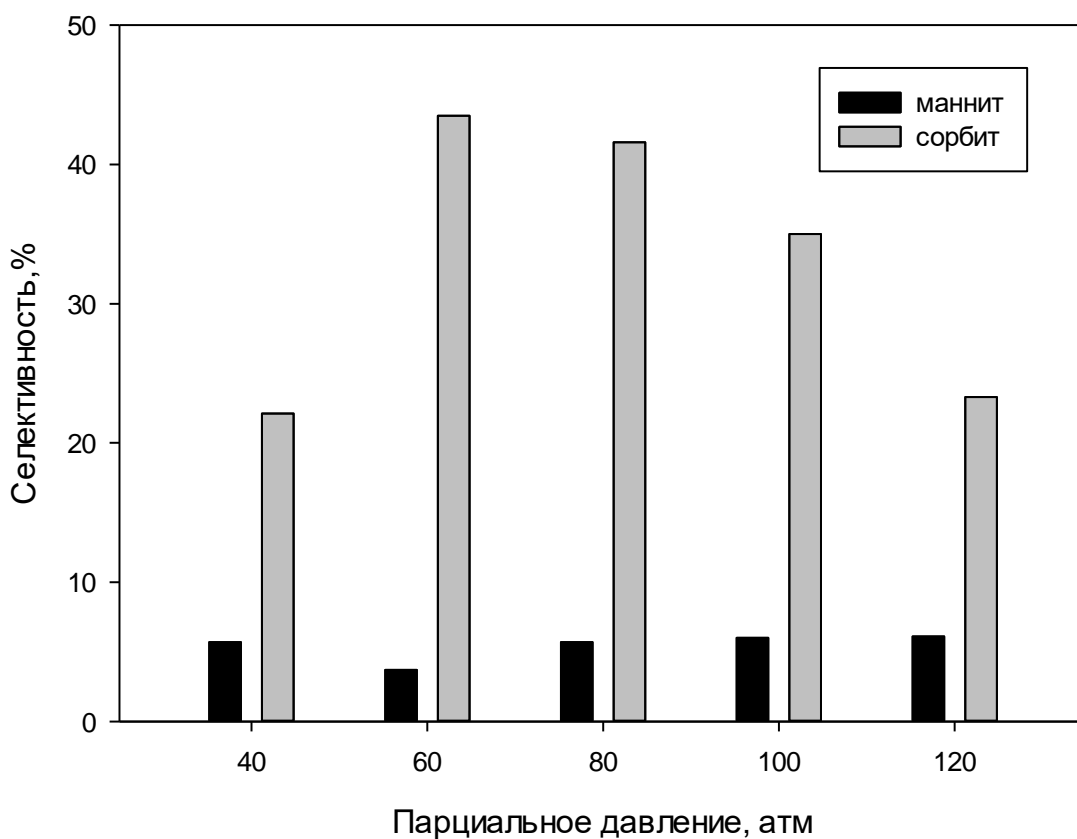


Рисунок 3.3 – Зависимость селективности по сорбиту и манниту от парциального давления водорода

Таблица 3.2 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам от парциального давления водорода

Давление, атм	X*, %	Селективность*, %									
		С	М	1.4-С	К	Э	Г	ПГ	ЭГ	Метан	н/п
40	39.6	22.1	5.7	9.8	10.6	4.9	7.5	9.7	9.9	10.9	8.9
60	64.0	43.5	3.7	5.5	8.4	3.2	5.5	4.4	9.3	8.0	8.5
80	49.0	41.6	5.7	3.5	8.3	4.5	5.0	5.5	9.2	8.1	9.0
100	41.9	35	6	4.3	9.2	5.3	5.6	6.2	9.7	9.2	9.5
120	39.0	23.3	6.1	6.5	9.8	5.5	7.3	8.8	10.2	12.7	9.8

* 478 К, 30 мл воды, 600 мин⁻¹, 60 мин, 3 % Ru/СПС MN 270; соотношение 0.042/1 (ммоль Ru /на 1 г целлюлозы);
С– сорбит, М– маннит, 1.4-С – 1.4-сорбитан, К – ксилит, Э – эритрит, Г – глицерин, ПГ – пропиленгликоль, ЭГ – этиленгликоль, н/п – неидентифицированные продукты.

3.1.4 Влияние времени реакции на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы

При подборе оптимального времени процесса конверсии целлюлозы необходимо учитывать и время нагрева реакционной смеси до оптимальной температуры, когда уже происходит процесс гидролиза целлюлозы до глюкозы, а затем гидрирование глюкозы до сорбита. Для исследования влияния времени реакции на процесс гидрогенолиза целлюлозы был проведен ряд экспериментов с различным временем процесса: 0, 10, 30, 60, 90 и 120 мин. Полученные данные представлены в таблице 3.3. Время 0 минут соответствует времени начала процесса после нагрева до оптимальной температуры. Результаты показывают, что к этому моменту времени (0 минут) конверсия целлюлозы составляет 41.3%, а селективность по сорбиту – 32.8%. С увеличением времени реакции конверсия и селективность возрастают и достигают максимальных значений (64% и 43.5% соответственно) при 60-ти минутах. Более длительное

проведение процесса (> 60 минут) приводит к снижению селективности по сорбиту и увеличению количества других продуктов.

Таблица 3.3 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам от времени реакции

Время, мин	X*, %	Селективность*, %									
		С	М	1.4-С	К	Э	Г	ПГ	ЭГ	Метан	н/п
0	41.3	32.8	4.9	5.3	9.4	2.8	7.5	6.6	10.9	12	7.8
10	53.5	37.6	4.1	6.3	8.5	3.8	7.1	6.2	10.2	8.9	7.3
30	57.6	42.7	4.4	6.5	8.2	2.9	4.3	4.2	8.8	9.7	8.3
60	64.0	43.5	3.7	5.5	8.4	3.2	5.5	4.4	9.3	8.0	8.5
90	61.0	38.7	3.3	5.7	8.9	3.8	6.8	5.4	9.8	8.4	9.2
120	68.7	33.0	3.2	6.7	9.8	3.9	7.6	6.3	11.1	9.0	9.4

*478 К, 60 атм Н₂, 30 мл воды, 3 % Ru/СПС MN 270; соотношение 0.042/1 (ммоль Ru /на 1 г целлюлозы), 600 мин⁻¹;
С– сорбит, М– маннит, 1.4-С – 1.4-сорбитан, К – ксилит, Э – эритрит, Г – глицерин, ПГ – пропиленгликоль, ЭГ – этиленгликоль, н/п – неидентифицированные продукты

3.1.5 Влияние содержания рутения в композите на конверсию и селективность процесса гидронолиза целлюлозы

При подборе оптимального содержания рутения в композите были проведены эксперименты со следующим содержанием: 0.5, 1, 2 и 3 % Ru. Полученные результаты представлены в таблице 3.4. В ходе проведенных экспериментов было выявлено следующее: композит на основе СПС с 3 % -ным содержанием Ru обеспечивает наибольшее значение селективности по сорбиту, составляющее 43.5 % (табл. 3.4) при конверсии целлюлозы 64%. С уменьшением процентного содержания металла в композите происходит снижение значения селективности по сорбиту.

Эксперименты без рутенийсодержащего композита показали, что в данном случае конверсия целлюлозы уменьшается до 49.6 %, а селективность по гексаолам значительно падает и не превышает 0.8 %. Такие значения конверсии и селективности указывают на то, что в присутствии рутенийсодержащего композита целлюлоза подвергается гидрогенолизу, селективному по гексаолам.

Таблица 3.4 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по сорбиту от процентного содержания рутения в композите

Содержание Ru в композите, %	Конверсия целлюлозы, %	Селективность по сорбиту, %
5	68.3	34.5
3	64.0	43.5
2	64.2	41.1
1	66.3	38.8
0.5	55.1	8.8
-	49.7	0.8
478 К, 60 атм H ₂ , 30 мл воды, 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, СПС MN 270, 60 мин, 600 мин ⁻¹		

При проведении процесса без рутенийсодержащего композита, реакционный раствор приобретает бурю окраску, что свидетельствует об образовании продуктов деструкции глюкозы. Анализ ВЭЖХ показал, что в этом случае основными продуктами гидрогенолиза целлюлозы являются не гексаолы, а такие вещества, как 5-ГМФ глюкоза, 1.6-ангидро-β-D-глюкоза, фруктоза, гликолевые альдегиды, гликолевая кислота, 2-фурфурол, уксусная кислота, молочная кислота, муравьиная кислота.

Исследования композитов с содержанием рутения более 3 % не проводились, т.к. увеличение содержания рутения повышает стоимость композита. Кроме того, ряд предварительных экспериментов показал, что с увеличением содержания Ru в композите выход гексаолов уменьшается, в следствии их гидрогенолиза.

3.1.6 Влияние типа носителя активной фазы композита на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы

Для исследования влияния типа носителя активной фазы на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы, были проведены эксперименты с использованием СПС различного вида: MN 270 (не функционализированный), MN 100 (функционализированный амино-группами) и MN 500 (функционализированный сульфо-группами) и активированного угля. Полученные результаты представлены в таблице 3.5. Из полученных данных следует, что наиболее эффективным является рутенийсодержащий композит на основе не функционализированного СПС (3 % Ru/СПС MN 270). В этом случае достигается конверсия целлюлозы 64% и селективность по сорбиту составляет 43.5%. При использовании носителей другого типа конверсия целлюлозы составила около 60%, а селективность по сорбиту снизилась в несколько раз (табл. 3.5). В случае образцов 3 % Ru/СПС MN 100 и 3 % Ru/СПС MN 500 снижение селективности по сорбиту, вероятно, связано с отравлением рутения сульфо- и амино-группами, присутствующими в структуре СПС. При сравнении данных, полученных для 3 % Ru/СПС MN 270 с промышленным образцом 3 % Ru/C наблюдается снижение селективности по сорбиту до 19.6%. Такое различие результатов объясняется морфологическими и структурными свойствами композитов, а так же разной удельной площадью поверхности пор. Таким образом, использование рутениевого композита на основе СПС MN 270 дает возможность получить более высокий выход гексаолов по сравнению с промышленным композитом.

Таблица 3.5 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по сорбиту от типа носителя активной фазы композита

Композит:	Конверсия целлюлозы, %	Селективность по сорбиту, %
3 % Ru/СПС MN 270	64.0	43.5
3 % Ru/СПС MN 100	64.6	10.2
3 % Ru/СПС MN 500	60.7	1.3
3 % Ru/C	65.9	19.6
478 К, 60 атм H ₂ , 30 мл воды, 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 60 мин, 600 мин ⁻¹		

3.1.7 Влияние соотношения Ru/целлюлоза на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы

При изучении влияния соотношения Ru/целлюлоза на конверсию и селективность процесса гидрогенолиза целлюлозы варьировали значения от 0.021/1 (4.2 мг рутения в составе композита на 1 г целлюлозы) до 0.084/1 (8.4 мг рутения в составе композита на 1 г целлюлозы). Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 3.6. Результаты показывают, что наиболее оптимальным соотношением является 0.042/1 (4.2 мг Ru в составе композита на 1 г целлюлозы). Выход гексаолов при соотношении Ru/целлюлоза равном 0.084/1 значительно уменьшился, что может быть обусловлено увеличением количества побочных продуктов (пентаолов, тетраолов и низших полиолов). Анализ продуктов реакции показал, что с уменьшением соотношения Ru/целлюлоза до 0.021/1 присутствуют продукты деструкции глюкозы и селективность по сорбиту составляет 13.2 %.

Таблица 3.6 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по сорбиту от соотношения Ru/целлюлоза

Соотношение Ru/целлюлоза (ммоль/г)	Конверсия целлюлозы, %	Селективность по сорбиту, %
0.021/1	63.2	13.2
0.042/1	64.0	43.5
0.084/1	65.2	2.6
478 К, 60 атм H ₂ , 3 % Ru/СПС MN 270, 30 мл воды, 60 мин, , 600 мин ⁻¹		

3.1.8 Исследование стабильности рутенийсодержащего композита

Одной из наиболее важных характеристик, наряду с селективностью и активностью, является стабильность композита, содержащего активную фазу.

Проведенные эксперименты (табл. 3.7), свидетельствуют о высокой стабильности композита 3 % Ru/СПС MN 270, т.к. после пятикратного использования в процессе гидрогенолиза целлюлозы активность и селективность практически не изменяются.

Результаты анализа жидкой фазы, методом атомно-абсорбционной спектроскопии, показали, что при гидрогенолизе целлюлозы не происходит вымывания частиц активной фазы композита.

Таблица 3.7 – Результаты исследования стабильности композита 3 %
Ru/СПС MN 270

Число циклов	Конверсия целлюлозы, %	Селективность по сорбиту, %
1	64.0	43.5
2	63.8	42.7
3	63.2	42.5
4	63.2	42.6
5	63.3	42.5
478 К, 60 атм Н ₂ , 60 мин, 30 мл воды, 600 мин ⁻¹		

3.2 Физико-химические исследования рутенийсодержащего композита

3.2.1 Определение содержания рутения в композите методом рентгенфлуоресцентного анализа

Элементный анализ проводили для определения количества рутения содержащегося в используемых композитах. Данный анализ проводился методом рентгенфлуоресцентного анализа.

В таблице 3.8 представлены данные по содержанию рутения в образцах композитов на основе СПС MN 270. Из полученных данных, также видно, что при пятикратном использовании композита 3 % Ru/СПС MN 270 количество содержащегося в нем рутения не изменилось, то есть вымывания активной фазы композита в процессе гидрогенолиза не происходит.

Таблица 3.8 – Содержание рутения в образцах композита

Композит	Содержание Ru, %
1 % Ru/СПС MN 270	1.09
2 % Ru/СПС MN 270	1.89
3 % Ru/СПС MN 270	2.88
3 % Ru/СПС MN 270 после проведения 5 повторных циклов	2.87

3.2.2 Определение адсорбции глюкозы и сорбита на поверхности рутенийсодержащего композита методом ИК-Фурье спектроскопии

Проведены исследования рутенийсодержащих композитов с помощью ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием в диапазоне 4500-600 см⁻¹, позволяющие оценить адсорбцию глюкозы и сорбита на рутенийсодержащем композите. Проведенные исследования позволяют охарактеризовать смещение полос поглощения (ПП), характерных функциональным группам полимерной матрицы, в ходе процесса [89-91]. Было исследовано 4 образца: 3 % Ru/СПС MN 270 не восстановленный, 3 % Ru/СПС MN 270 восстановленный водородом, 3% Ru/СПС MN 270 восстановленный водородом и пропитанный раствором глюкозы, 3 % Ru/СПС MN 270 восстановленный водородом и пропитанный раствором сорбита.

На рисунке 3.4 представлены ИК-спектры проанализированных образцов. Из полученных данных видно, что спектры невосстановленного и восстановленного 3 % Ru/СПС MN 270 практически совпадают. На основании этого можно сделать вывод о том, что условия восстановления композитов не оказывают влияния на функциональные группы полимерной матрицы СПС. На ИК-спектрах обоих образцов наблюдается полоса поглощения (ПП) 818 см⁻¹.

Данная ПП соответствует пара-замещенным бензольным кольцам, а её наличие говорит, о высокой степени сшивки полимера.

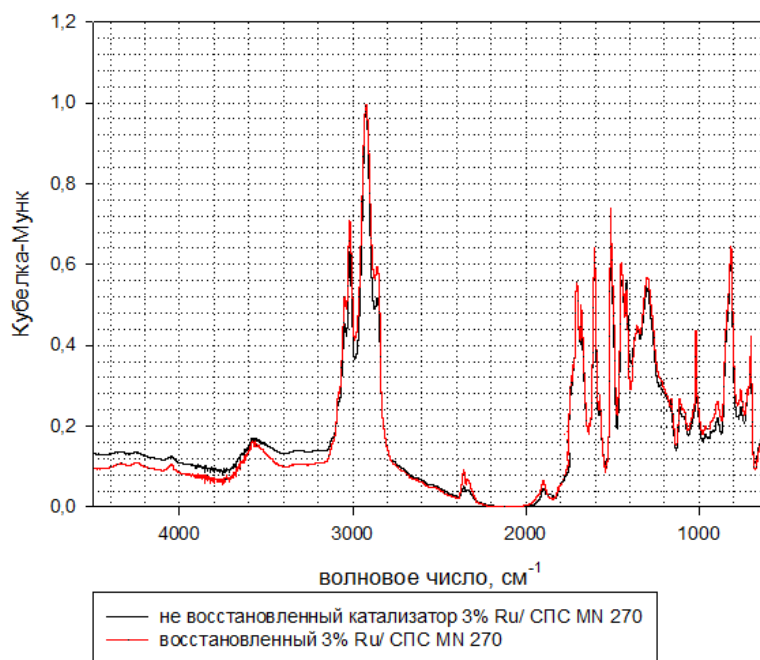


Рисунок 3.4 – ИК-Фурье спектры невосстановленного и восстановленного водородом композита 3 % Ru/СПС MN 270

СПС состоит из полимерных цепей полистирола, бензольные кольца которых в произвольном порядке сшиты метиленовыми мостиками. Основными полосами поглощения на ИК спектре для композитов являются полосы поглощения в диапазоне 3200 – 1300 см⁻¹. В диапазоне 3800 – 3400 см⁻¹ обнаруживаются валентные колебания ОН⁻ -группы, при 3600 см⁻¹ наблюдаются свободные ОН⁻ -группы, которые вероятно появились в процессе синтеза композитов (Н₂О, метанол, прекурсор). Присутствие групп –СООН показывает наличие пиков при 3400-3100 см⁻¹, однако данная картина говорит о достаточно маленьком количестве карбонильных групп. Как видно из представленных спектров о наличии валентных колебаний С=C-H ν_{C-H} говорит наличие ПП в районе 3100-3000 см⁻¹, наличие полос поглощения выше 3000 см⁻¹ свидетельствует о присутствии ненасыщенной =СН (ароматические соединения). Так же полоса 3100-3000 см⁻¹ соответствует полосе поглощения

=C-H бензольных колец. На ИК-спектре не восстановленного композита наблюдается наличие полос в диапазоне 2950-2800 см^{-1} , что говорит о наличии CH_2 и CH_3 , кроме этого, присутствуют и обертоны CHO, об этом говорят ПП при 2750 – 2700 см^{-1} . В интервале 2000 – 1800 см^{-1} наблюдаются составные колебания бензольного кольца. При 1800 – 1650 см^{-1} наблюдается наличие валентных колебаний карбонильных соединений C=O. Наличие ПП при 1650 – 1500 см^{-1} относят к бензольному кольцу. В диапазоне 1500-1450 см^{-1} присутствуют валентные колебания C=C. О наличии CH_2 можно судить по ПП при 1450-1400 см^{-1} . При 1400- 1200 см^{-1} наблюдается присутствие –C-H связей. При 900- 600 см^{-1} наблюдаются неплоские деформационные ароматических соединений. неплоских деформационных колебаний.

Как видно из ИК-спектров, представленных на рисунке 3.5 (а) и (б), пропитка рутенийсодержащих композитов растворами глюкозы и сорбита незначительно влияет на смещение полос поглощения. При их сравнении наблюдается практически полное совпадение спектров. Однако для ИК-спектра композита, пропитанного глюкозой наблюдается незначительное уменьшение интенсивности для ПП 3100-3000 см^{-1} , что вероятно указывает на слабое взаимодействие глюкозы с матрицей композита. В области 1200 см^{-1} для образца пропитанного глюкозой наблюдается полоса поглощения отвечающая C-O группе в ароматическом соединении. В области 1900-1700 см^{-1} присутствуют карбонильные соединения C=O. Для ИК-спектра композита, пропитанного сорбитом смещение полос практически не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии адсорбции сорбита на поверхности 3 % Ru/СПС MN 270.

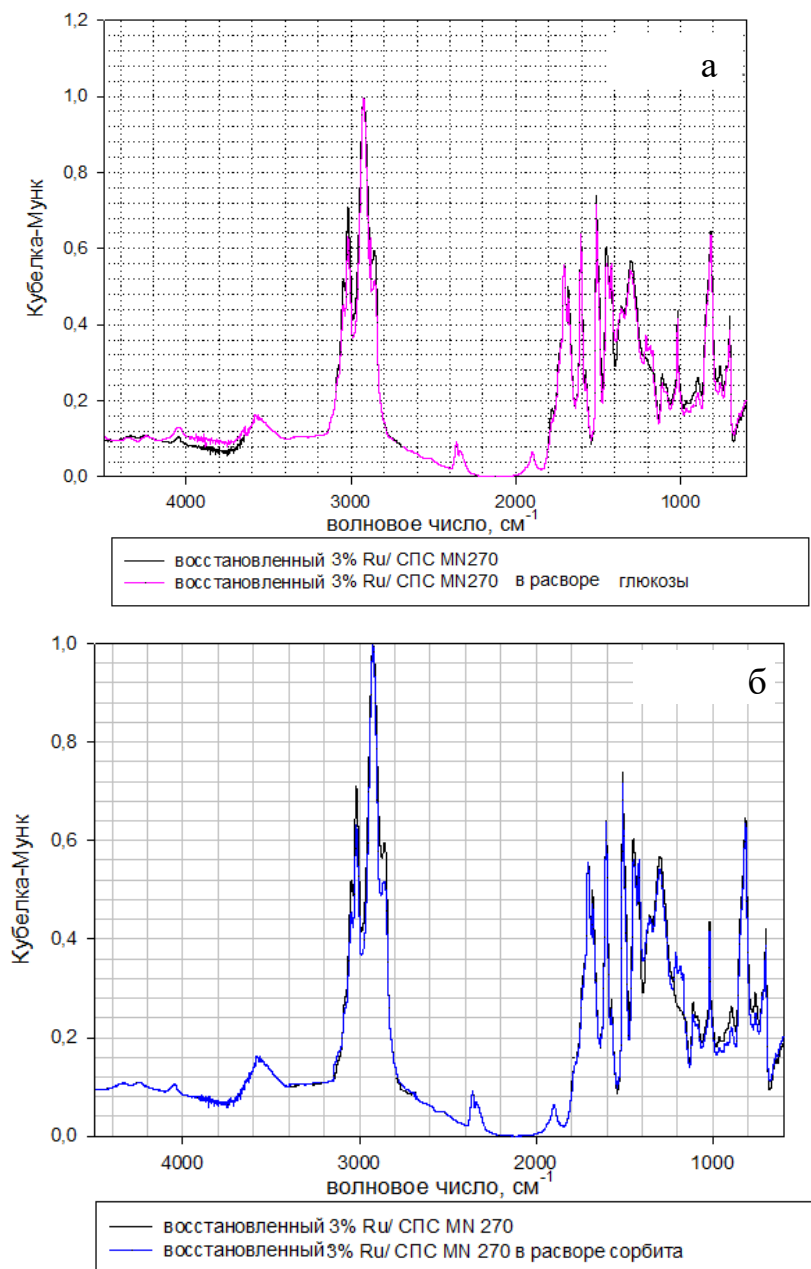


Рисунок 3.5 - ИК-Фурье спектры анализируемых композитов

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что условия восстановления композитов не оказывают влияния полимерную матрицу СПС. Адсорбция глюкозы и сорбита на композите 3 % Ru/СПС MN 270 незначительна.

3.2.3 Определение состава поверхности рутенийсодержащих композитов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Проведено РФЭС исследование двух образцов 3 % Ru/СПС MN 270: исходного и отработанного в процессе гидрогенолиза целлюлозы [92-97].

На рисунке 3.6 представлены обзорные спектры исследуемых образцов (а и б) и спектры высокого разрешения 3d5/2 и 3/2 подуровней (в и г).

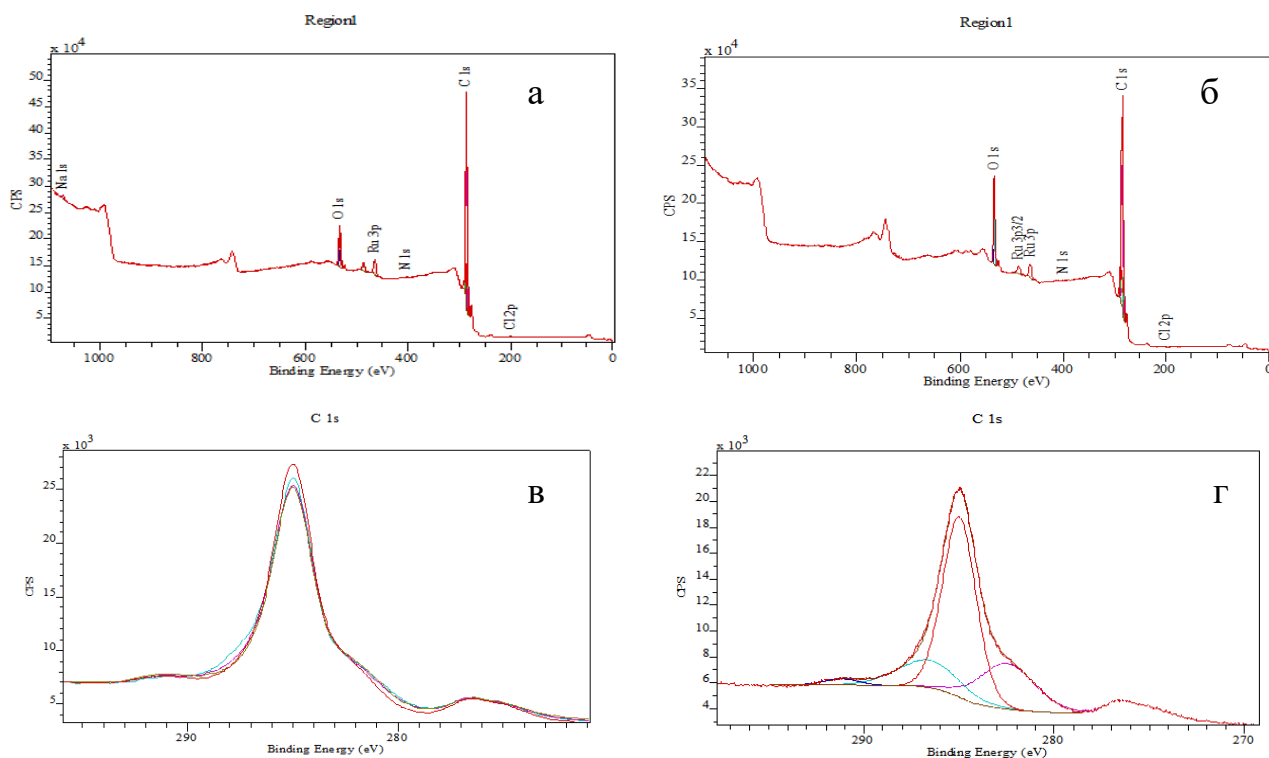


Рисунок 3.6 - Обзорные спектры исходного образца 3 % Ru/СПС MN 270 (а), отработанного в процессе гидрогенолиза целлюлозы (б) и спектры высокого разрешения исходного образца 3 % Ru/СПС MN 270 (в), отработанного в процессе гидрогенолиза целлюлозы (г)

Обзорные спектры были получены в диапазоне от 0 до 1100 эВ с целью исследования состава поверхности образцов. Данные по составу поверхности рутенийсодержащего композита (исходного и отработанного) представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Состав поверхности исходного и отработанного композита
3 % Ru/СПС MN 270

Состав поверхности % ат		
	Исходный	Отработанный
C	86.8	79.4
Ru	2.8	2.3
O	9.8	18.3
Cl	0.6	0

Незначительное количество хлора в исходном композите обусловлено составом прекурсора металла - $(\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3)$. При этом отсутствие этого элемента на поверхности композита после реакции, предположительно связано с его вымыванием. Содержание кислорода в композите после гидрогенолиза увеличивается до 18.3 % по сравнению с исходным образцом. Увеличение количества кислорода предположительно связано с адсорбцией продуктов на поверхности композита.

Математическое моделирование 3d подуровня рутения показало, что для исследуемых образцов основные состояния рутения - $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и RuO_2 (табл. 3.10). Процентное соотношение энергий связи 3d и 3p подуровней рутения, полученные в ходе математического моделирования представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.10 - Энергии связи подуровней $3d_{5/2}$ и $3p_{3/2}$ рутения

Электронный подуровень	Композиты		Стандарты			
	Исходный	Отработанный	Ru(0)	RuO ₂	RuO ₂ *xH ₂ O	Ru(OH)Cl ₃
Ru $3p_{3/2}$	463.4	462.9	461.3	462.6	463.3	464.6
Ru $3d_{5/2}$	282.5	282.2	280.0	281.0	282.3	284.0

Таблица 3.11 –Процентное соотношение энергий связей $3d$ и $3p$ подуровней рутения в исследуемых композитов

Соединение рутения	Ru _i /ΣRu _i , %	
	Исходный	Отработанный
RuO ₂ ·nH ₂ O	96.2	92.1
RuO ₂	3.8	7.9

Как видно из полученных данных количество RuO₂ увеличивается для композита, отработанного в процессе гидрогенолиза целлюлозы, что вероятно, обусловлено удалением кристаллизационной воды из кристаллогидрата оксида рутения.

3.2.4 Определение удельной поверхности и пористости исследуемых КОМПОЗИТОВ

Одним из немаловажных свойств композита является величина площади удельной поверхности и пористости. Для оценки данных значений проводили исследования исходной полимерной матрицы СПС MN 270 и рутенийсодержащего композита 3% Ru/СПС MN 270 методом

низкотемпературной адсорбции азота. Полученные результаты показали, что изотерму адсорбции – десорбции, в обоих случаях, и для СПС MN 270 и для 3 % Ru СПС MN 270 можно отнести к I (H4) типу изотермы. Такой тип изотермы характеризуется большой величиной микропористости [97]. Как видно из полученных изотерм адсорбции – десорбции, для образца 3 % Ru СПС MN 270 наблюдается сужение петли гистерезиса. Вероятно, это связано с тем, что при синтезе исследуемых композитов происходит блокировка пор образующимися Ru-содержащими частицами, что приводит к затруднению испарения адсорбата из объема пор, после его капиллярной конденсации, при понижении относительного давления P_s/P_0 (рис. 3.7).

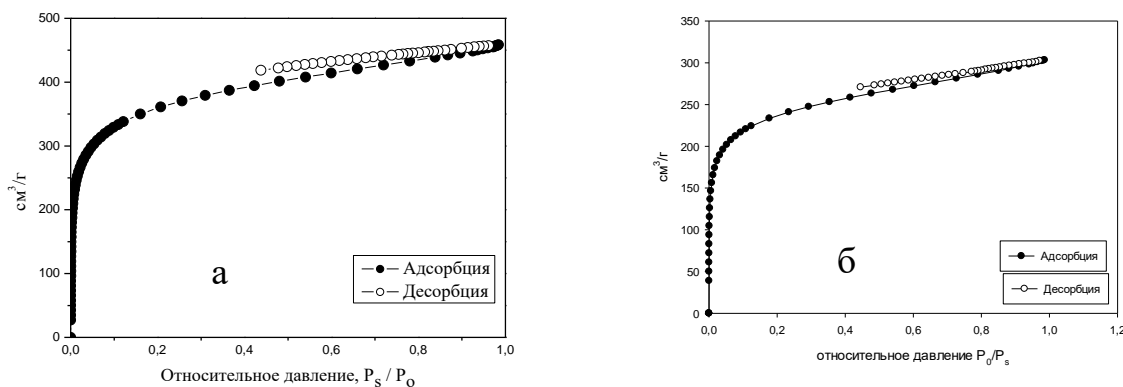


Рисунок 3.7 - Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции азота для СПС MN 270 (а) и 3 %Ru/СПС MN 270 (б)

По десорбционной ветви изотермы был проведен расчет удельной площади исходной полимерной матрицы СПС MN 270 и рутенийсодержащего композита 3%Ru/СПС MN 270 по моделям Ленгмюра, БЭТ и t-plot [98-107]. Полученные результаты представлены в таблице 3.12. Как видно из данных таблицы 3.12, площадь удельной поверхности исходного СПС MN 270 больше, чем 3 % Ru/СПС MN 270. Это обусловлено тем, что введение прекурсора металла приводит к уменьшению удельной площади поверхности и происходит формирование рутенийсодержащих частиц в порах полимерной матрицы.

Таблица 3.12 – Удельная площадь поверхности используемых композитов

№	Образец	Удельная площадь поверхности					
		Модель Ленгмюра		Модель БЭТ		t-график	
		$S_L, \text{м}^2/\text{г}$	k_L	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$k_{\text{БЭТ}}$	$S_t, \text{м}^2/\text{г}$	k_t
1	СПС MN 270	1362	0.9993	1255	0.99941	252 ¹⁾ 1036 ²⁾ 1288 ³⁾	0.99516
2	3 % Ru/СПС MN 270	921.4	0.9995	839.1	0.99961	157.5 ¹⁾ 699.2 ²⁾ 840 ³⁾	0.99662

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

При обработке полученных данных с использованием модели БЭТ было получено абсолютное распределение пор в зависимости от размера диаметра пор для образца СПС MN 270 (рис. 3.8). Кривые распределения объема пор свидетельствуют что наибольший вклад в общий объем вносят поры со средним диаметром 4 нм.

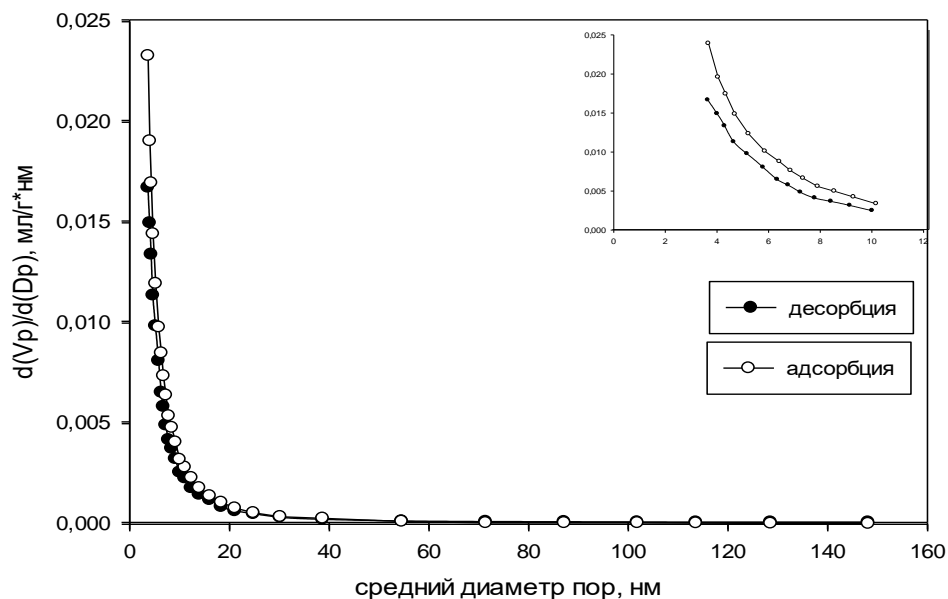


Рисунок 3.8 - Распределение объема пор в зависимости от их размера для образца СПС MN 270

Как видно из представленной гистограммы (рис. 3.9) в объеме 3 % Ru/СПС MN 270 наибольший вклад в общий объем пор вносят поры диаметром менее 6 нм. Полученные данные показывают, что для данного композита характерно наличие микро- и мезопор и практически полное отсутствие макропор. Согласно представленным данным графика абсолютного распределения пор в зависимости от их размера основная часть пор композита имеет размер менее 6 нм. Так как размер молекулы целлюлозы равен 63-71 мкм, а размеры пор композита составляют менее 6 нм, можно сказать о том, что не происходит диффузии молекулы целлюлозы внутрь композита. Таким образом, это позволяет говорить об отсутствии явления внутренней диффузии в процессе гидрогенолиза целлюлозы.

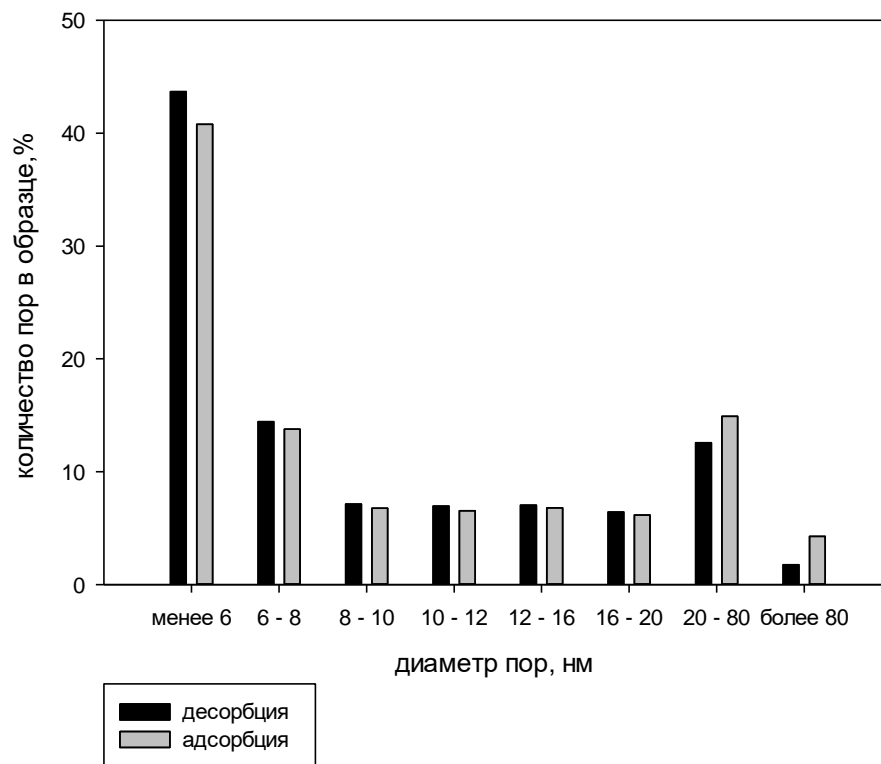


Рисунок 3.9 – Гистограмма распределения пор по размерам для образца 3 % Ru/СПС MN 270

3.2.5 Исследование рутенийсодержащих композитов методом просвечивающей электронной микроскопии

Определение среднего диаметра частиц металла активной фазы и распределение их в объеме композита осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии. ПЭМ изображение представлено на рисунке 3.10. Средний диаметр рутенийсодержащих частиц составил 1.4 ± 0.3 нм.

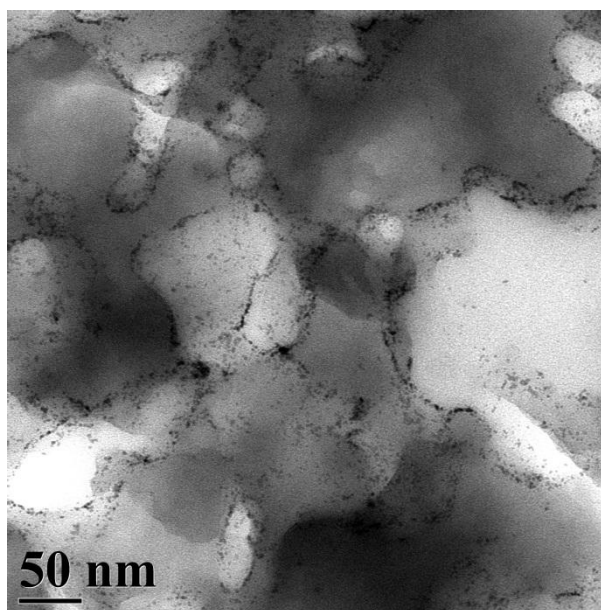


Рисунок 3.10 – ПЭМ изображение образца используемого композита
3% Ru/СПС MN 270

Обработка полученных данных позволила построить количественное распределение частиц в зависимости от их размера в виде гистограммы (рисунок 3.11). Результат свидетельствует о достаточно узком распределении частиц в пределах от 0.9 до 1.9 нм. Для исследования структуры наночастиц металла пользовались режимом высокого разрешения. На рисунке 3.11 показано изображение высокого разрешения Ru-содержащей наночастицы в условиях дефокусировки объективной линзы близкой к шерцеровской. Проанализировав представленное изображение можно отметить, что металлосодержащая наночастица имеет вытянутую эллипсоидную форму с размерами около 1x2 нм.

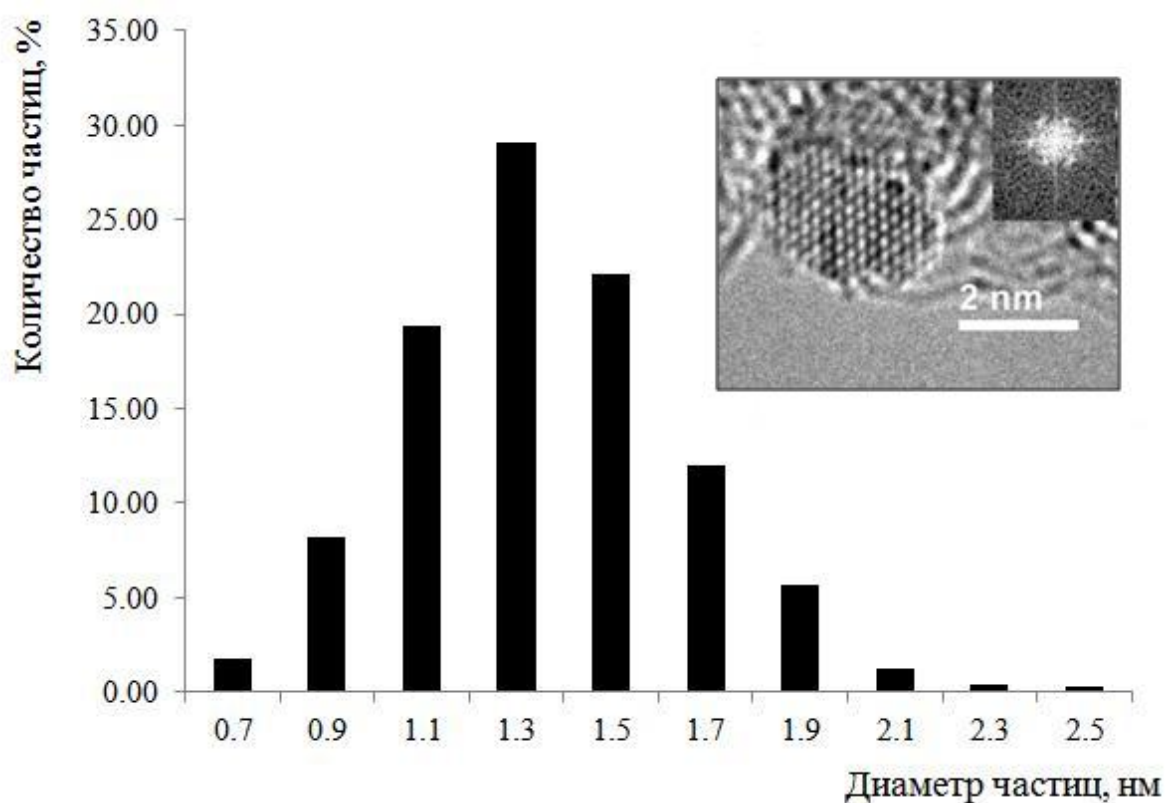


Рисунок 3.11 – Количественное распределение частиц от их размера, изображение высокого разрешения и Фурье картины, полученные для отдельной рутенийсодержащей частицы композита 3 % Ru/СПС MN 270

3.2.6 Термогравиметрический анализ сверхсшитого полистирола

Для определения термоустойчивости сверхсшитого полистирола, который являлся основой рутенийсодержащих композитов, был проведен термогравиметрический анализ СПС различного типа: MN 270, MN 100, MN 500. Полученные результаты представлены на рисунке 3.12.

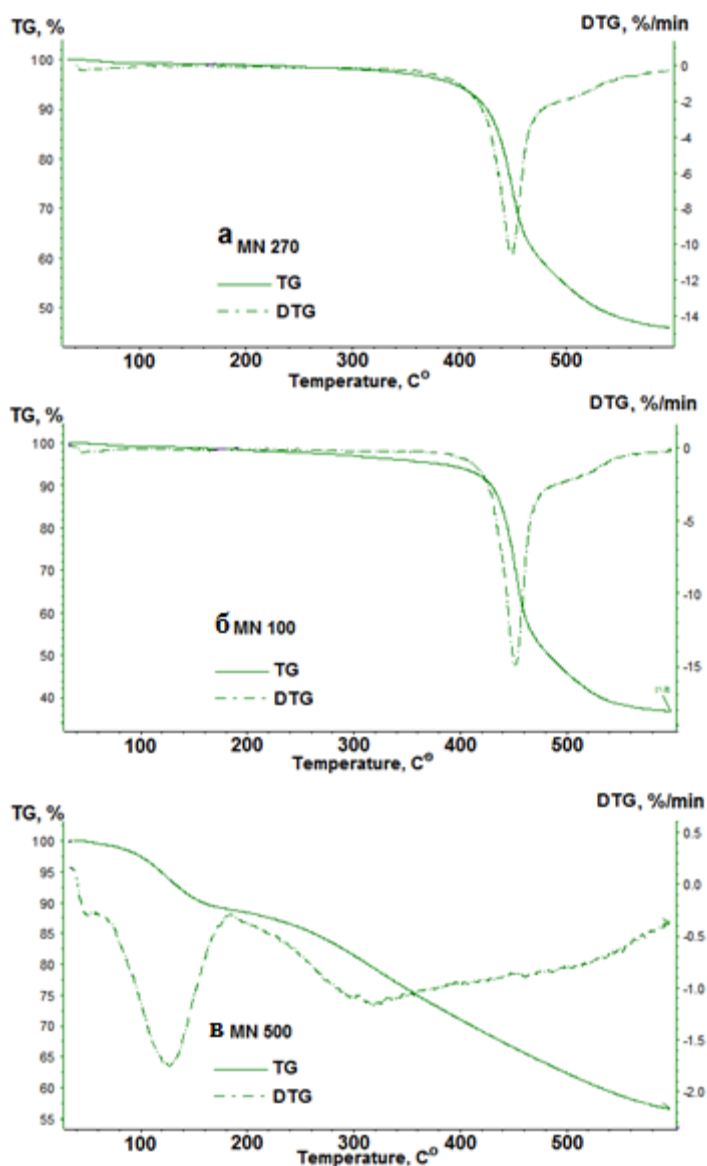


Рисунок 3.12 - Результаты термогравиметрического анализа СПС MN 270 (а), MN 100 (б) и MN500 (в).

Как показано на рисунке 3.12 (а), интенсивное разрушение СПС MN 270, связанное, вероятно, с разрывом метиленовых сшивок, начинается при температуре около 723 К. При этой температуре наблюдается максимальная скорость потери массы полимера – 10 %/мин. Итоговая потеря массы полимера составила около 55 %. Похожая картина наблюдается и в случае СПС MN 100. Интенсивное разрушение полимера также начинается при температуре 723 К. Однако, как видно из рисунка 3.12 (б), максимальная скорость потери массы в данном случае выше и составляет 15 %/мин. Разрушение СПС MN 100

происходит быстрее и связано, по всей видимости, с удалением NH_2 -групп. Итоговая потеря массы полимера составила 45 %.

СПС MN 500 характеризуется низкой термоустойчивостью (рисунок 3.12 (в)). При нагревании происходит быстрая и постоянная потеря массы полимера. Полная деструкция полимера наблюдается уже при температуре близкой к 393 К. Необходимо отметить, что в диапазоне 373 – 523 К происходит десульфуризация полимера. Итоговая потеря массы полимера была максимальной по сравнению с остальными образцами и составила примерно 58 %.

С учетом того, что процесс гидрогенолиза исследовался в температурном диапазоне от 448 до 508 К, а восстановление рутенийсодержащих композитов водородом проводилось при 573 К, в качестве носителя наночастиц рутения можно использовать только СПС марок MN 270 и MN 100. Сульфированный СПС MN 500 невозможно использовать в процессе гидрогенолиза целлюлозы в виду низкой термоустойчивости.

3.3 Гипотеза механизма и математическое моделирование процесса гидрогенолиза

3.3.1 Предложение гипотезы механизма гидрогенолиза целлюлозы

Изучение кинетики и механизма реакции имеет большое значение, как с точки зрения теории, так и с точки зрения практики, т.к. позволяет лучшим образом представить картину взаимодействия реагирующих молекул и, в конечном итоге, выбрать наиболее оптимальный состав катализатора и режим ведения процесса. Вместе с тем необходимо отметить сложность решения данного вопроса. Если кинетику реакции можно описать с помощью экспериментальных кривых, показывающих изменения концентрации реагирующих веществ во времени при различных условиях эксперимента, то

представления о механизме реакции могут быть установлены лишь после тщательного анализа большого экспериментального материала.

Решающим фактором для химического поведения молекулы многоатомного спирта (как и для углеводов в целом) является наличие большого числа электроотрицательных групп, вызывающих соответствующие индукционные эффекты. Наличие большого числа гидроксильных групп обедняет электронную плотность углерод-углеродных связей молекулы полиспирта, наводит на углеродные атомы дробный положительный заряд, результатом чего является облегчение нуклеофильной атаки молекулы и сравнительная лёгкость разрыва связей C–C (рис. 3.13).

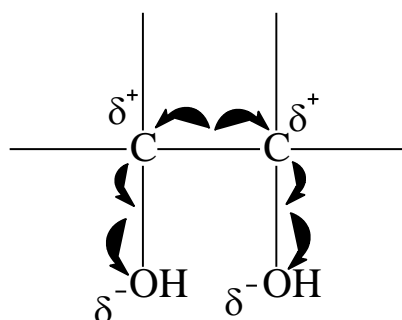


Рисунок 3.13 – Схема разрыва связей C-C

Рассматривая вопросы механизма гидрогенолиза полиспиртов необходимо обязательно учитывать данное облегчение разрыва связей C–C из-за наличия большого числа гидроксильных групп. Наиболее ослабленной при этом оказывается центральная связь молекулы полиоксисоединения. Принимая во внимание это обстоятельство, а также результаты экспериментальных исследований по гидрогенолизу целлюлозы и чистых веществ (глюкозы, сорбита, ксилита, эритрита, глицерола, этилен- и пропиленгликоля), можно предположить схему гидрогенолиза целлюлозы, представленную на рисунке 3.14. Процесс гидрогенолиза целлюлозы состоит из двух основных стадий: гидролиза целлюлозы до глюкозы и ее гидрогенолиза до полиолов. При температурах 463 - 493 К начинает интенсивно идти гидрогенолиз C–C связей

глюкозы с образованием заметных количеств глицерола и гликолей. Однако в условиях процесса (478 К, 6 МПа Н₂) основная часть образующейся глюкозы гидрируется до сорбита, что может быть обусловлено достаточно высоким значением парциального давления водорода, при котором значительная часть поверхности композита занята молекулами Н₂. Не исключено, что при таких обстоятельствах молекулы глюкозы имеют возможность контактировать с поверхностью композита только одним концом, вероятно карбонильной группой. Подтверждением данного предположения служит увеличение селективности по низшим полиспиртам при увеличении температуры - при меньших заполнениях поверхности композита водородом молекула глюкозы может расположиться вдоль поверхности композита, что способствует протеканию реакции гидрогенолиза.

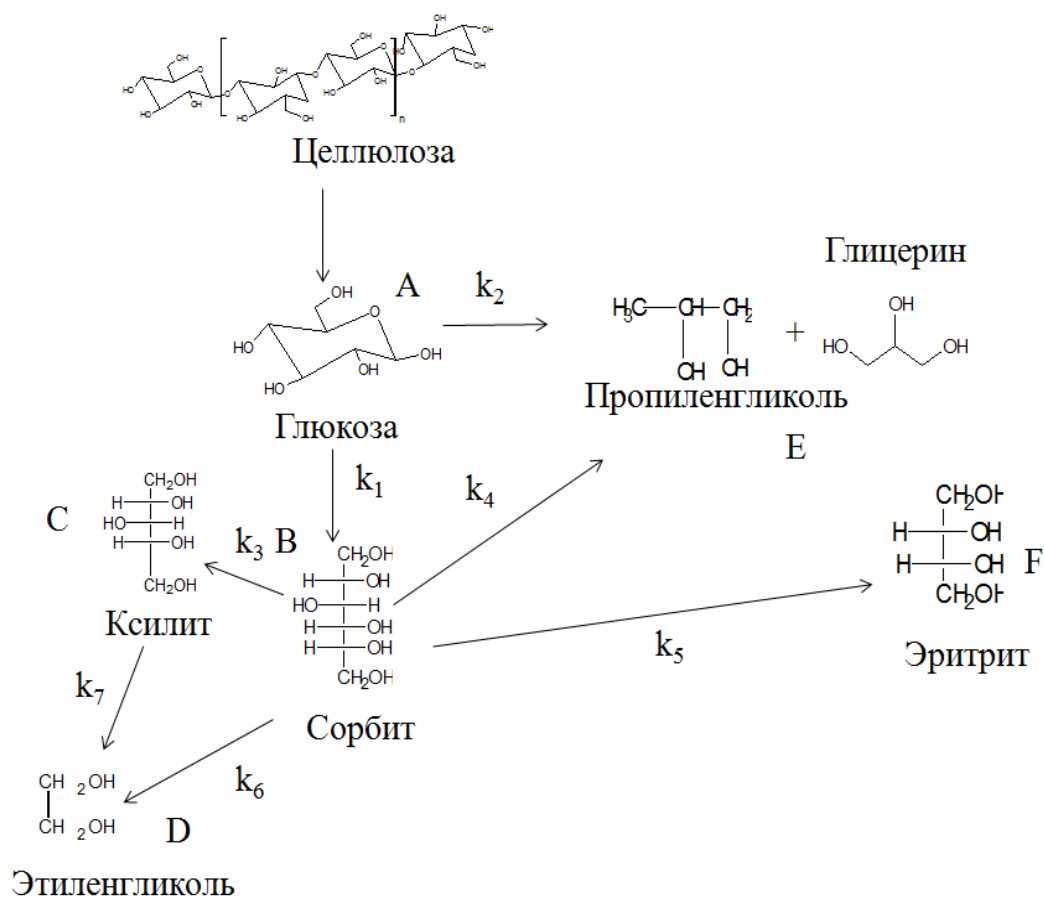


Рисунок 3.14 - Схема гидрогенолиза глюкозы на рутенийсодержащих композитах

Где k_1 – константа скорости реакции глюкоза→сорбит;
 k_2 – константа скорости реакции глюкоза→пропиленгликоль+глицерин;
 k_3 – константа скорости реакции сорбит→ксилит;
 k_4 – константа скорости реакции сорбит→пропиленгликоль+глицерин;
 k_5 – константа скорости реакции сорбит→эритрит;
 k_6 – константа скорости реакции сорбит→этиленгликоль;
 k_7 – константа скорости реакции ксилит→этиленгликоль.

Сорбит в данных условиях (как и другие полиспирты) более устойчив к гидрогенолизу по сравнению с глюкозой, что может объясняться, в том числе, его химической структурой (отсутствие ослабляющего связи С–С σ , π -сопряжения, возникающего в результате енолизации глюкозы). Поэтому в указанных условиях сорбит является основным продуктом процесса. Тем не менее, часть сорбита (особенно с ростом температуры процесса) подвергается гидрогенолизу с образованием ксилита, эритрита, глицерола пропилен- и этиленгликоля. Характерным является увеличение селективности по низшим полиспиртам при температурах и давлениях ниже и выше оптимальных значений. В первом случае это может быть объяснено увеличением интенсивности гидрогенолиза глюкозы, во втором случае - гидрогенолиза сорбита.

Процесс гидрогенолиза целлюлозы состоит из двух основных стадий: гидролиза целлюлозы до глюкозы и ее гидрогенолиза до полиолов (рис. 3.14). Предварительное изучение показало, что лимитирующей стадией всего процесса является стадия гидрогенолиза глюкозы. В связи с этим, для выдвижения гипотезы механизма гидрогенолиза, проводили кинетические эксперименты с чистой глюкозой при варьировании времени реакции: 0, 10, 30, 60 и 90 минут.

3.3.2 Выбор кинетической модели гидрогенолиза глюкозы на рутений содержащих композитах

Анализ продуктов реакции методом жидкофазной хроматографии показал, что гидрогенолиз глюкозы идет с образованием таких продуктов как: сорбит, ксилит, эритрит, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин.

Для подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции. Дополнительно исследовались процессы гидрогенолиза чистых веществ: сорбита, ксилита, эритрита, этиленгликоля, глицерина и пропиленгликоля. На основе экспериментальных данных были предложены возможные пути превращений и схема гидрогенолиза целлюлозы.

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на композит q , целесообразно провести переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта (формула 3.3):

$$X_i = C_i/C_0 \quad (3.3)$$

где, $i = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7$ для субстрата и продукта, соответственно, C_i - текущая концентрация продукта, моль/л; C_0 - текущая концентрация субстрата, моль/л.

Приведенные к такому виду экспериментальные данные представлены в виде семейства кривых в координатах $X \sim \tau$ [108-112]. Математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям X_i можно представить в виде системы дифференциальных уравнений вида (формула 3.4-3.10):

$$\frac{dx_1}{d\tau} = -W_1 \quad (3.4)$$

$$\frac{dx_2}{d\tau} = -W_2 \quad (3.5)$$

$$\frac{dx_3}{d\tau} = -W_3 \quad (3.6)$$

$$\frac{dx_4}{d\tau} = -W_4 \quad (3.7)$$

$$\frac{dx_5}{d\tau} = -W_5 \quad (3.8)$$

$$\frac{dx_6}{d\tau} = -W_6 \quad (3.9)$$

$$\frac{dx_7}{d\tau} = -W_7 \quad (3.10)$$

где W_i - скорость реакции гидрогенолиза при единичной начальной концентрации субстрата $C_0 = 1$ моль/л и единичной концентрации композита $C_k = 1$ моль/л, τ – время процесса, с.

Методом обратного интегрирования [113] было рассчитано несколько математических моделей, данные которых представлены в таблице 3.13.

Для всех моделей были проведены расчеты концентраций для каждого вещества. По расчетным данным были построены зависимости концентраций веществ от времени реакции. Было проведено сравнение зависимостей построенных для экспериментально полученных данных и рассчитанных для каждой модели. Из представленных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, в которой экспериментальные точки хорошо согласуются с расчетной кривой (рисунок 3.15). Такая математическая модель удовлетворительно описывает кинетику гидрогенолиза глюкозы. Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрогенолиза глюкозы на композите 3% Ru/СПС MN 270.

Из представленных моделей в таблице 3.13 была выбрана модель (формула 3.11-3.16):

$$W_A = -K_1[A] - K_2[A] \quad (3.11)$$

$$W_B = K_1[A] - K_3[B] - K_4[B] - K_5[B] - K_6[B] \quad (3.12)$$

$$W_C = K_3[B] - K_7[C] \quad (3.13)$$

$$W_D = K_6[B] + K_7[C] \quad (3.14)$$

$$W_E = K_2[A] + K_4[B] \quad (3.15)$$

$$W_F = K_5[B] \quad (3.16)$$

В данной модели предполагается отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. На основании этой модели можно предположить о том, что на поверхности композита при протекании реакции гидрогенолиза глюкозы не происходит адсорбции субстрата. Эта гипотеза подтверждается результатами ИК-спектроскопии композитов использованных в реакции.

Таблица 3.13 – Результаты решения обратной задачи для различных кинетических моделей гидрогенолиза глюкозы

Модель	K^* , (моль/моль)п·с ⁻¹	K^* , (моль/моль)п·с ⁻¹	K^* , (моль/моль)п·с ⁻¹	K^* , (моль/моль)п·с ⁻¹	K^* , (моль/моль)п·с ⁻¹	K^* , (моль/моль)п·с ⁻¹	K^* , (моль/моль)п·с ⁻¹	Q^{**}	σ^{***}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$W_A = -K_1[A] - K_2[B]$ $W_B = K_1[A] - K_3[B] - K_4[B] - K_5[B] - K_6[B]$ $W_C = K_3[B] - K_7[C]$ $W_D = K_6[B] + K_7[C]$ $W_E = K_2[A] + K_4[B]$ $W_F = K_5[B]$	0.103	$2.08 \cdot 10^{-2}$	$8.62 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$4.13 \cdot 10^{-2}$	-	$2.6 \cdot 10^{-2}$
$W_A = \frac{-k_1 * x_1 - k_2 * x_1}{1 + Q * x_1}$ $W_B = \frac{k_1 * x_1 - k_3 * x_1 - k_4 * x_2 - k_5 * x_2 - k_6 * x_2}{1 + Q * x_1}$ $W_C = \frac{k_3 * x_2 - k_7 * x_3}{1 + Q * x_1}$ $W_D = \frac{k_6 * x_2 + k_7 * x_3}{1 + Q * x_1}$ $W_E = \frac{k_2 * x_1 + k_4 * x_3}{1 + Q * x_1}$ $W_F = \frac{k_5 * x_2}{1 + Q * x_1}$	0.103	$2.07 \cdot 10^{-2}$	$8.62 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$4.13 \cdot 10^{-2}$	$4.89 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
$W_A = \frac{-k_1 * x_1 - k_2 * x_1}{1 + Q * x_2}$ $W_B = \frac{k_1 * x_1 - k_3 * x_1 - k_4 * x_2 - k_5 * x_2 - k_6 * x_2}{1 + Q * x_2}$ $W_C = \frac{k_3 * x_2 - k_7 * x_3}{1 + Q * x_2}$ $W_D = \frac{k_6 * x_2 + k_7 * x_3}{1 + Q * x_2}$ $W_E = \frac{k_2 * x_1 + k_4 * x_3}{1 + Q * x_2}$ $W_F = \frac{k_5 * x_2}{1 + Q * x_2}$	0.105	$2.16 \cdot 10^{-2}$	$8.97 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$1.42 \cdot 10^{-3}$	$4.28 \cdot 10^{-2}$	0.09	$2.63 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 3.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$W_A = \frac{-k_1 * x_1 - k_2 * x_1}{x_1 + Q * x_2}$ $W_B = \frac{k_1 * x_1 - k_3 * x_2 - k_4 * x_2 - k_5 * x_2 - k_6 * x_2 - k_6 * x_2 * x_2}{x_1 + Q * x_2}$ $W_C = \frac{k_3 * x_2 - k_7 * x_3}{x_1 + Q * x_2}$ $W_D = \frac{k_6 * x_2 + k_7 * x_3}{x_1 + Q * x_2}$ $W_E = \frac{k_2 * x_1 + k_4 * x_2}{x_1 + Q * x_2}$ $W_F = \frac{k_5 * x_2}{x_1 + Q * x_2}$	0.126	$2.97 \cdot 10^{-2}$	0.009	$1.18 \cdot 10^{-3}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$2.94 \cdot 10^{-3}$	$3.57 \cdot 10^{-2}$	2.28	$3.44 \cdot 10^{-2}$
$W_A = \frac{-k_1 - k_2}{1 + Q * x_2}$ $W_B = \frac{k_1 - k_3 - k_4 - k_5 - k_6}{1 + Q * x_2}$ $W_C = \frac{k_3 - k_7}{1 + Q * x_2}$ $W_D = \frac{k_6 + k_7}{1 + Q * x_2}$ $W_E = \frac{k_2 + k_4}{1 + Q * x_2}$ $W_F = \frac{k_5}{1 + Q * x_2}$	0.38	$1.78 \cdot 10^{-6}$	$7.11 \cdot 10^{-2}$	0.08	$7.63 \cdot 10^{-3}$	$4.07 \cdot 10^{-6}$	$4.36 \cdot 10^{-2}$	276.61	0.27

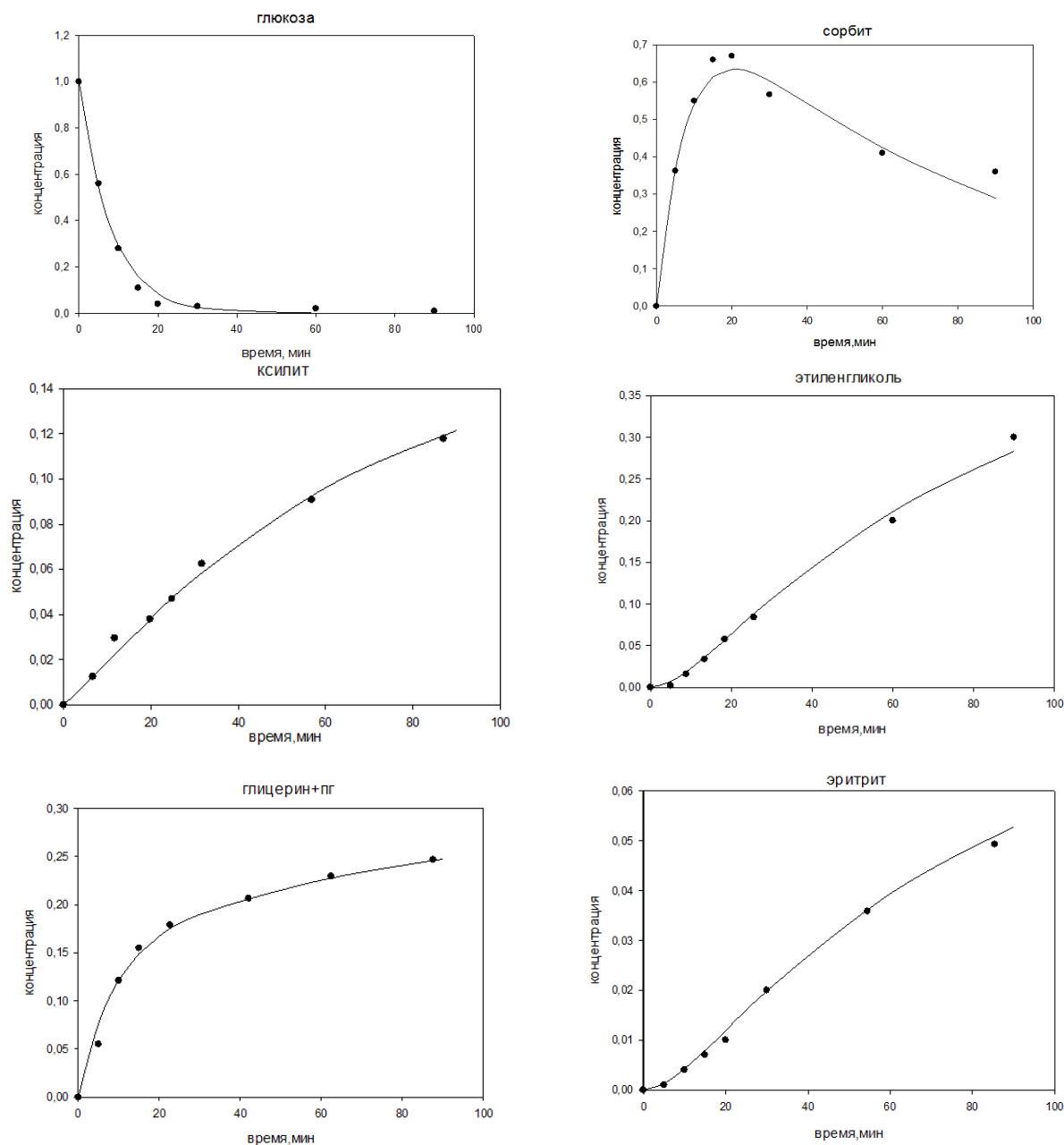
Продолжение таблицы 3.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$W_A = \frac{-k_1 * x_1 - k_2 * x_1}{(x_1 + Q + x_2)^2}$ $W_B = \frac{k_1 * x_1 - k_3 * x_2 - k_4 * x_2 - k_5 * x_2 - k_6 * x_2 - k_6}{(x_1 + Q + x_2)^2}$ $W_C = \frac{k_3 * x_2 - k_7 * x_3}{(x_1 + Q + x_2)^2}$ $W_D = \frac{k_6 * x_2 + k_7 * x_3}{(x_1 + Q + x_2)^2}$ $W_E = \frac{k_2 * x_1 + k_4 * x_2}{(x_1 + Q + x_2)^2}$ $W_F = \frac{k_5 * x_2}{(x_1 + Q + x_2)^2}$	0.15	$0.38 \cdot 10^{-2}$	$8.22 \cdot 10^{-3}$	$4.62 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$4.61 \cdot 10^{-3}$	$2.69 \cdot 10^{-2}$	2.2	$4.37 \cdot 10^{-2}$
$W_A = \frac{-k_1 * x_1 - k_2 * x_1}{(1 + Q + x_2)^2}$ $W_B = \frac{k_1 * x_1 - k_3 * x_2 - k_4 * x_2 - k_5 * x_2 - k_6 * x_2 - k_6}{(1 + Q + x_2)^2}$ $W_C = \frac{k_3 * x_2 - k_7 * x_3}{(1 + Q + x_2)^2}$ $W_D = \frac{k_6 * x_2 + k_7 * x_3}{(1 + Q + x_2)^2}$ $W_E = \frac{k_2 * x_1 + k_4 * x_2}{(1 + Q + x_2)^2}$ $W_F = \frac{k_5 * x_2}{(1 + Q + x_2)^2}$	0.105	$2.15 \cdot 10^{-2}$	$8.96 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$1.42 \cdot 10^{-3}$	0.04	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$2.63 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 3.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$W_A = \frac{-k_1 * x_1 - k_2 * x_1}{x_2}$ $W_B = \frac{k_1 * x_1 - k_3 * x_2 - k_4 * x_2 - k_5 * x_2 - k_6 * x_2}{x_2}$ $W_C = \frac{k_3 * x_2 - k_7 * x_3}{x_2}$ $W_D = \frac{k_6 * x_2 + k_7 * x_3}{x_2}$ $W_E = \frac{k_2 * x_1 + k_4 * x_2}{x_2}$ $W_F = \frac{k_5 * x_2}{x_2}$	4.72·10 ⁻²	1.57·10 ⁻²	2.96·10 ⁻³	4.28·10 ⁻⁴	6.37·10 ⁻⁴	1.83·10 ⁻³	1.17·10 ⁻²	-	3.1·10 ⁻²
$W_A = -x_1 - x_2$ $W_B = x_1 - x_3 - x_4 - x_5 - x_6$ $W_C = x_3 - x_7$ $W_D = x_6 + x_7$ $W_E = x_2 + x_4$ $W_F = x_5$	9.19·10 ⁻³	1.243·10 ⁻⁵	4.511·10 ⁻³	2.75·10 ⁻³	4.98·10 ⁻⁴	4.52·10 ⁻⁶	3.41·10 ⁻³	-	0.148
$W_A = \frac{-k_1 * x_1 - k_2 * x_1}{Q * x_2}$ $W_B = \frac{k_1 * x_1 - k_3 * x_2 - k_4 * x_2 - k_5 * x_2 - k_6 * x_2}{Q * x_2}$ $W_C = \frac{k_3 * x_2 - k_7 * x_3}{Q * x_2}$ $W_D = \frac{k_6 * x_2 + k_7 * x_3}{Q * x_2}$ $W_E = \frac{k_2 * x_1 + k_4 * x_2}{Q * x_2}$ $W_F = \frac{k_5 * x_2}{Q * x_2}$	0.289	9.612·10 ⁻²	0.018	2.62·10 ⁻³	3.897·10 ⁻³	1.12·10 ⁻²	7.15·10 ⁻²	6.122	3.1·10 ⁻²

*K – кинетический параметр; **Q – адсорбционный параметр, который учитывает адсорбцию продукта и субстрата на композите; ***σ – среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных.



• эксперимент

— расчет

Рисунок 3.15 - Зависимость $X \sim \tau$ для гидрогенолиза глюкозы на композите 3 % Ru/СПС MN 270

Для нахождения параметров уравнения Аррениуса были рассчитаны кинетические параметры гидрогенолиза глюкозы явным интегральным методом. Расчеты были проведены при различных температурах на основании подобранной модели и экспериментальных данных, полученных при варьировании температуры проведения процесса.

С использованием расчетных данных, была построена зависимость в координатах $\ln k - 1/T$ и рассчитана кажущаяся энергия активации процесса гидрогенолиза глюкозы (рис. 3.16- 3.17).

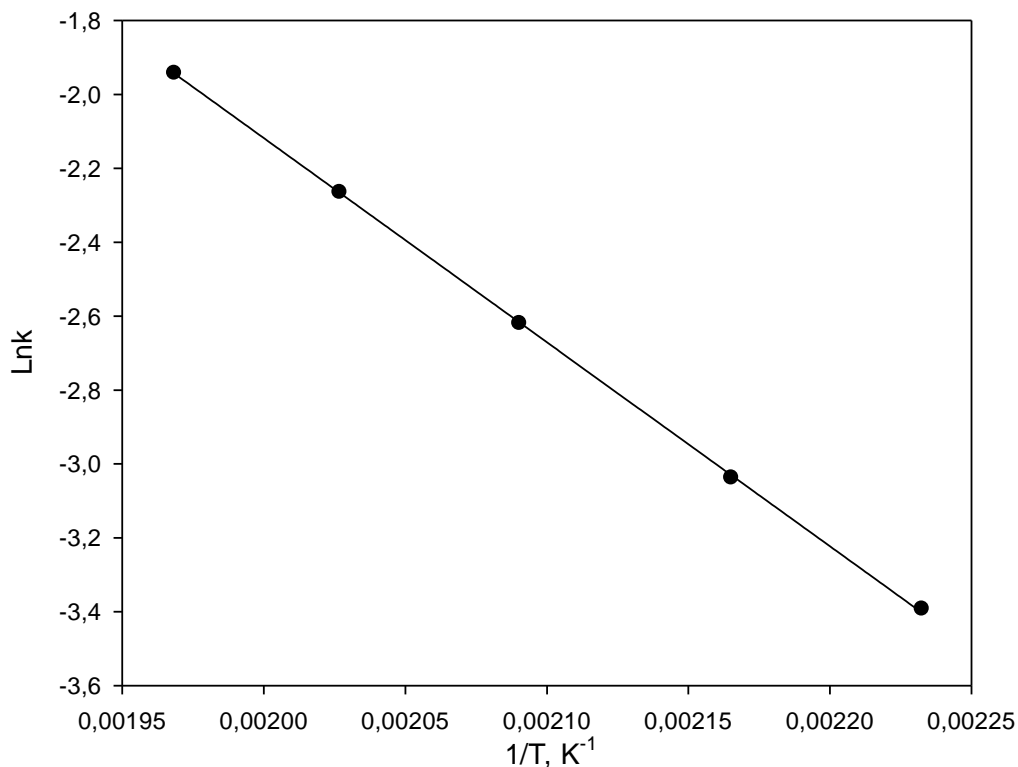


Рисунок 3.16 – зависимость $\ln k - 1/T$

Из представленных данных в таблице 3.14 видно, что константа скорости, предэкспоненциальный множитель и кажущаяся энергия активации, рассчитанные на основании температурной зависимости, совпадают с результатами решения обратной задачи, что еще раз подтверждает правильность выбора кинетической модели.

Таблица 3.14 - Кинетические параметры гидрирования глюкозы, рассчитанные на основании выбранной модели

Температура, К	K (моль/моль) ⁿ ·с ⁻¹	$\sigma \cdot 10^{-2}$	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль	K_0
448	0.030364	2.70	45	$8.92 \cdot 10^6$
463	0.043452	2.65		
478	0.102713	2.67		
493	0.116167	2.69		
508	0.112151	2.65		
478*	0.103125	2.63	45	$8.67 \cdot 10^6$

K - кинетический параметр, K_0 - предэкспоненциальный множитель, *-рассчетные данные по модели

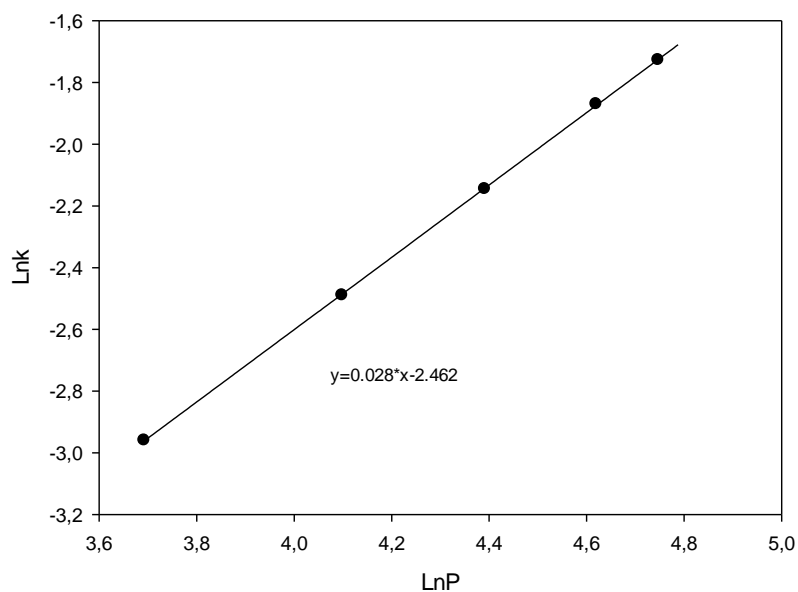


Рисунок 3.17 - Зависимость $\ln k$ от $\ln P$

Для определения порядка реакции по водороду, был проведен расчет констант скорости в зависимости от изменения давления.

По полученным данным была построена зависимость $\ln k$ от $\ln P$ и рассчитан порядок реакции по водороду равный 0.028. Таким образом, можно принять, что порядок по водороду псевдонулевой. Такой порядок реакции говорит, о том, что давление водорода не влияет на протекание процесса гидрогенолиза глюкозы. Это обусловлено избыточным количеством водорода, присутствующем в реакции.

Кроме того, был проведен расчет по экспериментальным данным. По результатам расчета была построена зависимость $\ln W_{\text{прив}}$ от $\ln P$ (рис. 3.18-3.19, формула 3.17).

$$\ln W_{\text{прив.}} \sim \ln P^n \quad (3.17)$$

где n – формальный параметр, который определяется графически как тангенс угла наклона зависимости $\ln P$ от $\ln W_{\text{прив.}}$. По данным результатов исследования $n = 0$.

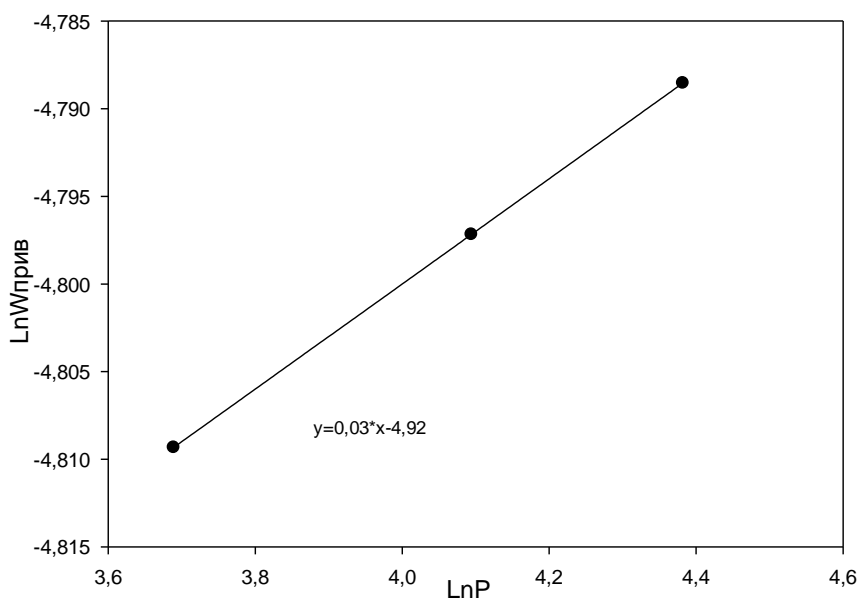


Рисунок 3.18 - Зависимость $\ln W_{\text{прив.}}$ от $\ln P$ при варьировании давления

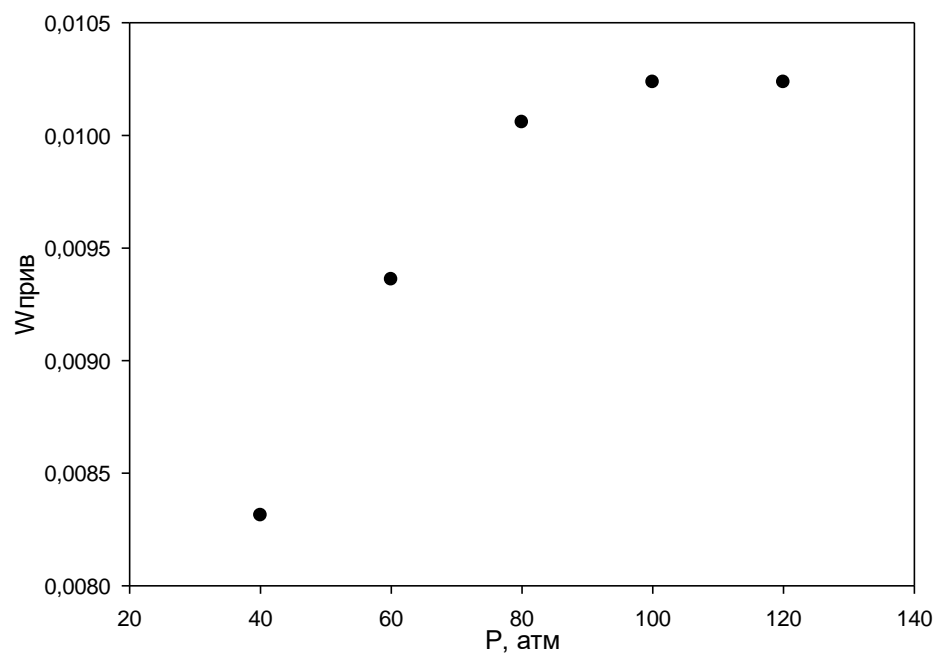


Рисунок 3.19 - Зависимость $W_{\text{прив}}$ от P при варьировании давления

Для изучения кинетики процесса гидрогенолиза глюкозы были проведены эксперименты с варьированием таких параметров, как время реакции, температура и давление водорода.

Условия проведения экспериментов для изучения кинетики процесса гидрирования глюкозы: масса глюкозы 0.500 г; масса навески композита 0.0700 г 3 % Ru/СПС MN 270, 30 мл воды, под давлением водорода 40-100 бар, с постоянным перемешиванием 600 об/мин. Температуру варьировали от 448 К до 508 К.

В результате проведенных экспериментов были получены кинетические зависимости изменения концентрации от времени при различных температурах процесса гидрогенолиза глюкозы (рис. 3.20).

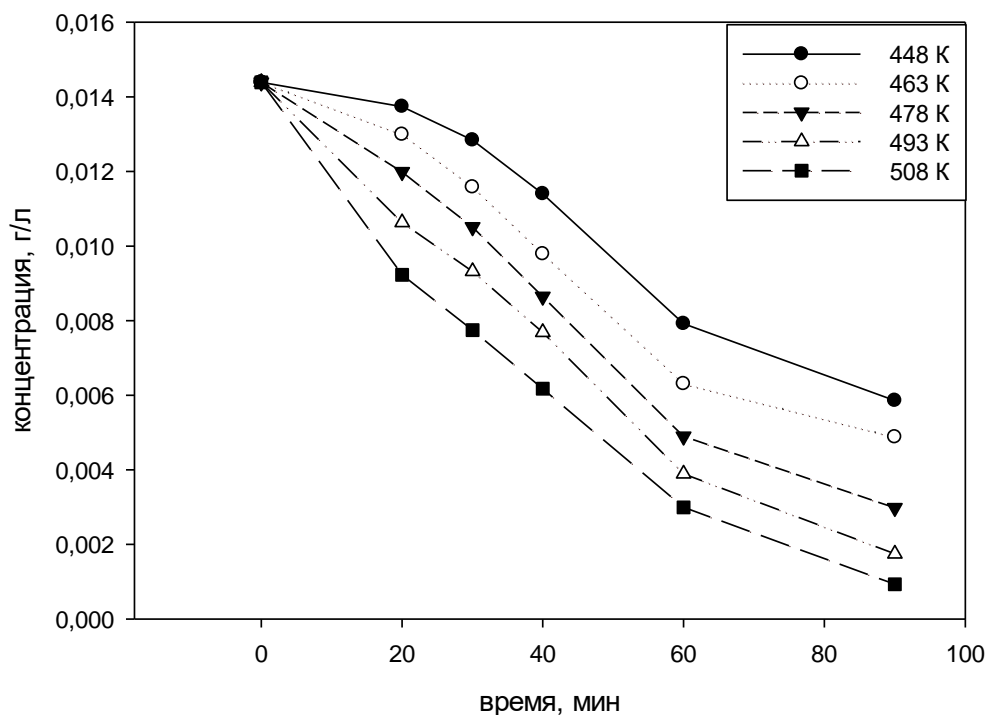


Рисунок 3.20 – Зависимость изменения концентрации глюкозы от времени процесса при различных температурах

Как видно из представленных зависимостей процесс гидрогенолиза глюкозы проходит наиболее интенсивно при температуре 508 К.

Для оценки изменения скорости расходования субстрата была выбрана степень конверсии глюкозы на момент времени в 300 с. На основании этого было рассчитано значение $W_{прив.}$, в соответствии с формулой 3.18:

$$W_{прив.} = \frac{V_{продукт}}{V_{Me} \cdot \tau}, \quad (3.18)$$

где $W_{прив.}$ – число моль прореагировавшего субстрата на моль рутения в единицу времени, моль суб./ (моль Ru · с⁻¹);

$V_{продукт}$ – количество израсходованного субстрата за время τ , моль/л;

V_{Me} – количество металла – композита, моль/л;

τ – время проведения процесса, с.

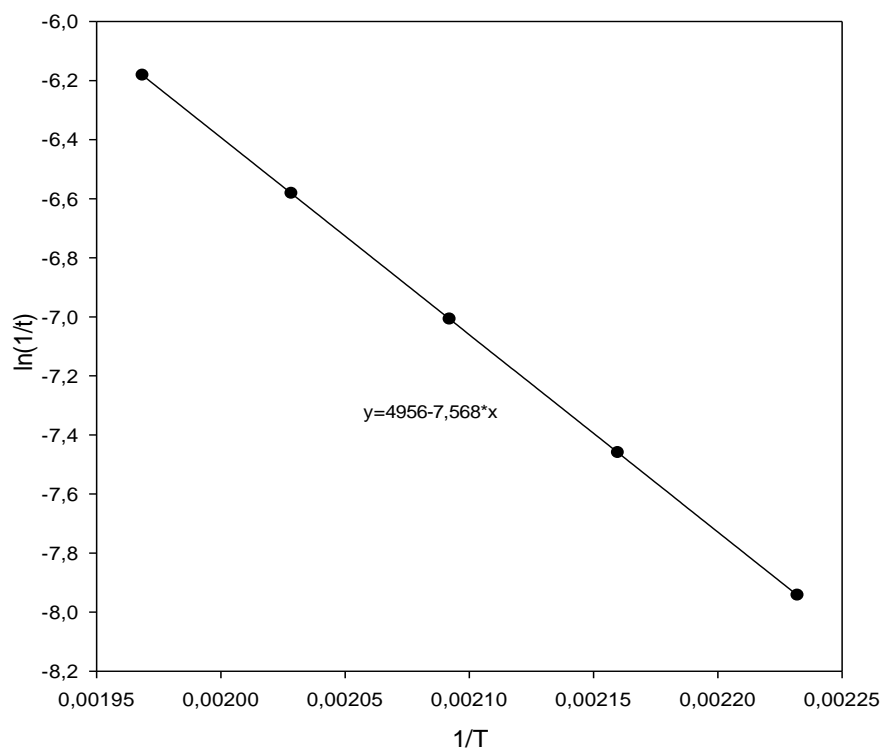


Рисунок 3.21 – Зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T$ при варьировании температуры

На основании представленных данных была рассчитана кажущаяся энергия активации процесса гидрогенолиза глюкозы (рис. 3.21). При расчете применяли уравнение Аррениуса (формула 3.19)

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3.19)$$

Была рассчитана энергия активации равная 45 ± 5 кДж/(моль). Значение рассчитанной энергии активации согласуется с литературными данными [4].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза Ru-содержащего композита для процесса гидрогенолиза целлюлозы до полиспиртов на основе нефункционализированного СПС марки MN 270.
2. Разработана методика гидрогенолиза целлюлозы в реакторе высокого давления в условиях субкритической воды в присутствии оптимального композита - 3 % Ru/СПС MN 270.
3. Исследовано влияние параметров процесса гидрогенолиза целлюлозы на селективность по основным продуктам – сорбиту, манниту, ксилиту, эритриту, глицеролу, этилен- и пропиленгликолю. Определены оптимальные условия, обеспечивающие максимальную селективность по гексаолам: температура 478 К, парциальное давление водорода 6 МПа, время процесса 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза (ммоль Ru в составе композита на 1 г целлюлозы) 0.042/1, процентное содержание рутения в композите 3 % (масс.). При данных условиях конверсия целлюлозы составила 64.0 %, селективность по сорбиту 43.5 %.
4. Исследована кинетика процесса гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде. Сформулирована гипотеза механизма протекания реакции гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии композита 3 % Ru/СПС MN 270.
5. Подобрана адекватная кинетическая модель процесса гидрогенолиза целлюлозы. Рассчитаны кинетические параметры для подобранной модели: энергия активации $E_{\text{каж}} = 45$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $K_0 = 8.92 \cdot 10^6$, константа скорости реакции $K = 0.102713$ (моль/моль) \cdot с $^{-1}$. На основании экспериментальных данных был определен порядок реакции по водороду близкий к 0. Физико-химические исследования, проведенные в диссертационной работе подтвердили обоснованность предложенного механизма реакции.

6. Проведены физико-химические исследования оптимального рутенийсодержащего композита. В частности, было показано, что используемый композит обладает развитой удельной площадью поверхности (840 м²/г), узким распределением пор по размерам, а также характеризуется малыми размерами частиц активной фазы. Определен состав поверхности используемых композитов. Показана стабильность рутенийсодержащего композита – его пятикратное использование в реакции гидрогенолиза не привело к изменению активности.

7. По результатам проведенных исследований получен патент РФ на изобретение “Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы” № 2497800.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А., Алиев Р.Г. Основы химии целлюлозы и древесины: учебно-методическое пособие. СПб.: ГОУВПО СПбГУ РП, 2010. 23с.
2. Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова, В. Е. Тарабанько Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород// Российский химический журнал (Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. №3.1. С. 4-20.
3. Кузнецов, Б.Н. Каталитические методы в получении химических продуктов из древесной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. 1989. Т. 6. С. 383-396.
4. Kazeem Bode Olanrewaju Reaction kinetics of cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. Iowa. 2012
5. Якуцени В.П., Петрова Ю.Э. Проблемы и практика формирования государственных резервов нефти и газа // Нефтегазовая геология. Теория и практика. Электрон. научн. Журнал. 2009. №4.
6. Corma A., Iborra S., Velyt A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // Chem Rev. 2007. Vol. 107. P. 2411 - 2502.
7. Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. 1996. №11. С.47-53.
8. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная промышленность, 1988. 512 с.
9. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е. Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. №3. С.33-41.
10. Ardizzone S., Dioguardi F.S., Mussini T., Mussini P.R., Rondinini S., Vercelli B., Vertova A. Microcrystalline cellulose powders: structure,

- surface features and water sorption capability // *Cellulose*. 1999. Vol, 6. N1. P. 57–69.
11. Азаров В. И., Буров А.В., Оболенская А.В. Микрокристаллическая целлюлоза. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. СПб., 1999. С.578-579.
 12. Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е. Микрокристаллическая целлюлоза: обзор / *Химия древесины*. 1979. №6 С. 3-21.
 13. Шнайдер Е.Е. Гидролизное производство//реф. Сборник. 1972. № 8. С. 10 – 15
 14. Шнайдер Е.Е. Гидролизное производство//реф. Сборник. 1975. № 4. С. 8 – 10
 15. Van de Vyver S., Peng L., Geboers J., Schepers H., De Clippel F., Gommers C. J., Goderis B., Jacobs P. A., Sels B. F. Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose. // *Green Chem*. 2010. Vol. 12 P. 1560-1563.
 16. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. // *Chem Commun.* – 2010. Vol. 46. P. 6935-6937.
 17. Palkovits R., Tajvidi K., Procelewska J., Rinaldi R. and Ruppert A. Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts. // *Green Chem*. 2010. Vol. 12. P. 972 – 978.
 18. Palkovits R. Pentenoic acid pathways for cellulosic biofuels. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. No. 26. P. 4336-4338.
 19. Palkovits R., Tajvidi K., Procelewska J., Ruppert A. Efficient conversion of cellulose to sugar alcohols combining acid and hydrogenation catalysts. // *From Abstracts of Papers, 241st ACS National Meeting & Exposition, Anaheim, CA, United States, March 27-31, 2011, CELL-240.*
 20. Fukuoka A. and Dhepe P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. Vol. 45. P. 5161 –5163.

21. Geboers J., Van de Vyver S., Carpentier K., Jacobs P., Sels B. Efficient hydrolytic hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-loaded zeolites and trace amounts of mineral acid. // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 5590 – 5592.
22. Palkovits R., Tajvidi K., Ruppert A. M. and Procelewska J. Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols. *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P.576–578.
23. Geboers J, Van de V. Stijn, Carpentier K., Blochouse K., Jacobs P., Sels B. Reductive splitting of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropoly acids and Ru on carbon.// *From Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry.* 2011. Vol. 56. No. 1. P. 163.
24. Глинка Н.Л. *Общая химия.* Издательство: Интеграл-Пресс. ISBN 5-89602-017-1. 2008. С. 571.
25. Tian J., Wang J., Zhao S., Jiang C., Zhang X. and Wang X. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$. // *Cellulose.* 2010. Vol. 17. P.587–594.
26. Shimizu K., Furukawa H., Kobayashi N., Itaya Y. and Satsuma A. Effects of Bronsted and Lewis acidities on activity and selectivity of heteropolyacid-based catalyst for hydrolysis of cellobiose and cellulose. // *Green Chem.* 2009. Vol. 11. P. 627–1632.
27. Barton D. G., Soled S. L. and Iglesia E. Acid Catalysts Based on Supported Tungsten Oxides. // *Top. Catal.* 1998. Vol. 6. P. 87-99.
28. Kozhevnikov I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. // *Chem. Rev.* 1998. Vol. 98. P.171–198.
29. S. Van de Vyver, J. Geboers, P. A. Jacobs, B. F. Sels. Recent Advances in the Catalytic Conversion of Cellulose // *Chem. Cat. Chem.* 2011. Vol. 3. P. 82–94.
30. Geboers J., S. Van de Vyver, Carpentier K., Jacobs P. and Sels B.

- Hydrolytic hydrogenation of cellulose with hydrotreated caesium salts of heteropoly acids and Ru/C. // *Green Chem.* 2011. Vol. 13. P.2167–2174.
31. 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. P. 1-19.
 32. Lai D., Deng L., Li J., Liao B., Guo Q., Fu Y. Hydrolysis of Cellulose into Glucose by Magnetic Solid Acid. // *ChemSusChem.* 2011. Vol. 4. No. 1. P.55–58.
 33. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J. N., Hayashi S., Domen K., Hara M. Biodiesel made with sugar catalyst. // *Nature.* 2005. Vol. 438. P. 178.
 34. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 12787.
 35. Takagaki A., Toda M., Kondo J. N., Domen K., Tatsumi T., Hara M., Hayashi S. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. // *Chem Mater.* 2006. Vol. 18. P. 3039-3045.
 36. Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. // *Chem Rev.* 2006. 106. P. 4044–4098.
 37. Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. // *Chem Rev.* 2007. 107. P. 2411–2502 .
 38. Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, Frederick WJ, Hallett JP, Leak DJ, Liotta CL, Mielenz JR, Murphy R, Templer R, Tschaplinski T. The path forward for biofuels and biomaterials. // *Science.* 2006. 311. P. 484–489.
 39. Binder JB, Raines RT. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. // *J Am Chem Soc.* 2009. 131.

- P. 1979–1985.
40. Shen Y, Wang S, Luo C, Liu H. Biomass-derived polyols as new bio-platform molecules for sustainable production of fuels and chemicals (in Chinese). // *Prog Chem*. 2007. 19. P. 431–436.
 41. Yan N, Zhao C, Luo C, Dyson PJ, Liu H, Kou Y. One-step conversion of cellobiose to C6-alcohols using a ruthenium nanocluster catalyst. // *J Am Chem Soc*. 2006. 128. P. 8714–8715.
 42. Fukuoka A, Dhepe PL. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. // *Angew Chem Int Ed*. 2006. 45. P. 5161–5163.
 43. Luo C, Wang S, Liu H. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water. // *Angew Chem Int Ed*. 2007. 46. P. 7636–7639.
 44. Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. // *Angew Chem Int Ed*. 2005. 44. P. 3358–3393.
 45. Yamaguchi D., Kitano M., Suganuma S., Nakajima K., Kato H., Hara M. J. Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid Catalyst under Optimal Reaction Conditions. // *Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 3181–3188.
 46. Торполов М.А., Тарабукин Д.В., Фролова С.В., Щербакова Т.П., Володин В.В. Ферментативный гидролиз порошковых целлюлоз, полученных различными методами. // *Химия растительного сырья*. 2007. №3. С. 69–76.
 47. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Обрезкова М.В., Скиба Е.А., Ильясов С.Г., Сакович Г.В., Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Колыванов Н.А., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья // *Ползуновский вестник*. 2010. № 4-1. С. 158 – 167.
 48. Kim J.S., Lee Y. Y., Torget R. W. Cellulose hydrolysis under extremely low sulfuric acid and high-temperature conditions. // *Applied Biochemistry*

- and Biotechnology. 2001. Vol. 91-93. P.331-340.
49. РОГОВИН З.А. ХИМИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. – М.: ХИМИЯ. – 1972. – 518 с.
 50. David Jinso Lim The conversion of cellulose into sorbitol over alumina-supported platinum catalysts (Georgie Tech Environmental Engineering Reserch Internship Program, August 1st, 2011).
 51. Luo C., Wang S., Liu H. Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 7636 – 7639.
 52. Bo Liu Catalytic generation of hydrogen and chemicals from biomass derived polyols.// Doctoral Dissertation, University of Pittsburgh. Pittsburgh. 2008.
 53. Tasuku Komanoya, Hirokazu Kobayashi, Kenji Hara, Wang-Jae Chun, Atsushi Fukuoka Catalysis and characterization of carbon-supported ruthenium for cellulose hydrolysis.//*Applied Catalysis A: General.* 2011. Volume 407. Issues 1–2. P. 188–194.
 54. 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. Vol. 271. P. 22 – 32.
 55. Deng W., Tan X., Fang W., Zhang Q., Wang Y. Conversion of Cellulose into Sorbitol over Carbon Nanotube-Supported Ruthenium Catalyst. // *Catal. Lett.* 2009. Vol. 133. P.167 – 174.
 56. Abhijit Shrotri, Akshat Tanksale, Jorge Norberto Beltramini, Hanmant Guravc, Satyanarayana V. Chilukuric Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts.// *Catal. Sci. Technol.*. 2012. № 2. P. 1852–1858.
 57. Joung Woo Han, Cheonghee Kim, Sungeun Yang, Hyunjoo Lee Direct Conversion of Cellulose into Sorbitol Using Dual Functionalized Catalysts in Neutral Aqueous Solution// *Catalysis Communications.* 2012. № 19. P. 115–118.

58. Надиров Н.К., Слуцкий Р.Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. М.: Химия. 1976. 192 с.
59. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. // *Green Chem.* 2008. Vol. 10. P.1033-1037.
60. 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. // *Chem Commun.* 2008. P. 5363-5365.
61. Tagusagawa C., Takagaki A., Iguchi A., Takanabe K., Kondo J. N., Ebitani K., Tatsumi T., Domen K. Synthesis and Characterization of Mesoporous Ta-W Oxides as Strong Solid Acid Catalysts. // *Chem Mater.* 2010. Vol. 22. P. 3072-3078.
62. J. C. Serrano-Ruiz, D. Wang and J. A. Dumesic, Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone.// *Green Chem.* 2010. 12(4). P. 574–577.
63. S. Deguchi, K. Tsujii and K. Horikoshi Characterization and processing of lignocellulosic biomass in ionic liquids. // *Chem. Commun.* 2006. P. 3293.
64. Zhu Y., Kong Z. N., Stubbs L. P., Lin H., Shen S., Anslyn E. V., Maguire J. A. Conversion of Cellulose to Hexitols Catalyzed by Ionic Liquid-Stabilized Ruthenium Nanoparticles and a Reversible Binding Agent.// *Chem. Sus. Chem.* 2010. Vol. 3. P. 67 – 70.
65. Shengdong Zhu, Yuanxin Wu, Qiming Chen, Ziniu Yu, Cunwen Wang, Shiwei Jin, Yigang Ding, Gang Wuc Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review// *Green Chem.* 2006. № 8. P. 325–327.
66. Благина В. В. Сверхкритическая вода// *Химия и жизнь.* – 2007. – №8.
67. Deng TianYin, Sun Ji Ying, Liu Hai Chao Cellulose conversion to polyols on supported Ru catalysts in aqueous basic solution// *Science China Chemistry.* 2010. Vol. 53. Issue 7. P. 1476-1480.

68. Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., Arai K. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. Vol. 39. P. 2883-2890.
69. Shuji Adachi Properties of Subcritical Water and Its Utilization. *Foods Food Ingredients J. Jpn.* 2009. Vol. 214. №.2.
70. Kenji Mishima, Kiyoshi Matsuyama Effects of Salts on the Decomposition Behavior of Cellulose in Subcritical Water/ 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto. 2000. P. 350 – 353.
71. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Hydrolysis of cellulose selectively into glucose over sulfonated activated-carbon catalyst under hydrothermal conditions. // *Topic. Catalysis.* 2009. Vol. 52. P.801-807.
72. Babul K. Daita Catalytic thermo conversion of cellulose to fuels in aqueous medium //Department of Chemical Engineering Columbia University in the City of New York. P. 733–737.
73. Shengdong Zhu, Yuanxin Wu, Qiming Chen, Ziniu Yu, Cunwen Wang, Shiwei Jin, Yigang Ding, Gang Wu Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review// *Green Chem.* 2006. № 8. P. 325–327.
74. Luo C., Wang S., Liu H. Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 7636 – 7639.
75. I. A. Ignatyev, C. Van Doorslaer, P. G. N. Mertens, K. Binnemans and D. E. De Vos, Reductive splitting of cellulose in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride.// *ChemSusChem.* 2010. 3(1). P. 91–96.
76. Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Манаенков О.В., Кислица О.В., Филатова А.Е., Долуда В.Ю., Сидоров А.И. Гидролитическое гидрирование целлюлозы в среде субкритической воды «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации»: тезисы докл. VIII науч.-практич. конф. с

- междунар. участием 2015. УД-7. 3 стр.
77. R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, Dissolution of cellulose with ionic liquids// *J. Am. Chem. Soc.* 2002. 124(18). P. 4974–4975.
 78. Chengjun Jiang Hydrolytic hydrogenation of cellulose to sugar alcohols by nickel salts// *Cellulose Chem. Technol.* 2014. № 48 (1-2). P. 75-78.
 79. Guanfeng Liang, Chaoyong Wu, Limin He,^{a,b} Jun Ming, Haiyang Cheng, Linhai Zhuo^a, Fengyu Zhao Selective conversion of concentrated microcrystalline cellulose to isosorbide over Ru/C catalyst// *Green Chem.* 2012. № 14. P. 2146-2149.
 80. Alexey V. Kirilin, Anton V. Tokarev, Elena V. Murzina, Leonid M. Kustov, Jyri-Pekka Mikkola, and Dmitry Yu. Murzin Reaction Products and Transformations of Intermediates in the Aqueous-Phase Reforming of Sorbitol// *View issue TOC. Volume 3. Issue 6 June 21. 2010. P. 708–718.*
 81. Dhepe P. L., Fukuoka A. Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts. // *Catal Surv. Asia.* 2007. Vol. 11. P. 186 – 191.
 82. Hirokazu Kobayashi, Tasuku Komanoya, Kenji Hara, Atsushi Fukuoka Low-pressure hydrolytic hydrogenation of cellulose to sugar alcohols by supported ruthenium catalysts. Hokkaido. 2011.
 83. Григорьев М.Е. Исследование катализатора Ru/полимерная матрица в жидкофазном гидрировании D-глюкозы до D-сорбита// дис. канд. хим. наук. Тверь. 2012. 135 с.
 84. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сверхсшитый полистирол – первый нанопористый полимерный материал // *Российские нанотехнологии.* – 2009. Т. 4. № 9-10. С. 109 - 117.
 85. Григорьев М.Е., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Наночастицы Ru, импрегнированные в матрицу сверхсшитого полистирола, в каталитическом синтезе D-сорбита // *Известия вузов. Химия и*

- химическая технология. 2010. Т. 53. № 1. С. 54-57.
86. Takashi Saito, Hiroaki Kawanabe, Yuki Yoshino Mitsuru Sasaki, Motonobu Goto Reaction Behavior and Kinetics of Cellulosic Materials in Sub-critical Water// Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science. 2007. P.589 – 592.
 87. Sasaki M. Kinetics of Cellulose Conversion at 25 MPa in Sub- and Supercritical Water// AIChE Journal. 2004. Vol. 50. No. 1. P. 192 – 202.
 88. Hirokazu Kobayashi, Yukiko Ito, Tasuku Komanoya, Yuto Hosaka, Paresh L. Dhepe, Koji Kasai, Kenji Hara and Atsushi Fukuoka Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts//Green Chem. 2011. № 13. P. 326-333.
 89. Уэндлант У. Термические методы анализа. Пер. с англ. / У. Уэндлант – М.: Мир. – 1978. – 526 с.
 90. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбционных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
 91. Казицына Л.А. Применение ИК-, УФ- и ЯМР спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская М.: «Высшая школа». 1971. С. 264.
 92. Бранд Дж. Применение спектроскопии в органической химии. Пер. с англ. / Дж. Бранд, Г. Элингтон М.: Мир. 1967. 279 с.
 93. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1. Пер. с англ. / Р. Драго – М.: Мир. 1981. 424 с.
 94. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 2. Пер. с англ./ Р. Драго М.: Мир. 1981. 456 с.
 95. Волков И.О. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии системы золото-полиэтилен, полученной металлопаровым синтезом / И.О. Волков, А.В. Наумкин, А.Ю. Васильков, В.Л. Подшибихин // Структура и динамика молекулярных систем, вып. 1. 2007. P. 756 - 759.

96. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. – 598 с.
97. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003) [Электронный ресурс] / Электрон. дан. – [Б.м. 2003]. – Режим доступа: <http://srdata.nist.gov/xps/>.
98. Грег С. Адсорбция Удельная поверхность и Пористость / С. Грег, К. Синг. М.: Мир, 1984. С. 311.
99. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. Iss. 2. P. 309-319.
100. Dubinin M. M. J. Colloid Interface Sci., 1967, v. 23, P. 487.
101. Дубинин М. М. В сб.: Природные сорбенты. М.: Наука, 1967, С. 5.
102. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа М.: Высш. школа 2-е изд., перераб. и доп. – 1981. – 215 с.
103. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд М.: Мир. 1984. 520 с.
104. Lippens B.C. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method / B.C. Lippens, J.H. de Boer // J. Catal. 1965. Vol. 4. Iss. 3. P. 319-323
105. Hudec P, Smieskova A., Zidek Z, Schneider P., Solcova O., (2002) Studies in Surface Science and Catalysis, 142. 2002. P. 1587.
106. Barrett E.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. Iss. 1. P. 373-380
107. Harkins W.D. Surfaces of Solids. X3. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules

- on the Surface of a Solid / W.D. Harkins, G.J. Jura // J. Am. Chem. Soc. 1944. Vol. 66. Iss. 8. P. 1366-1373
108. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир. 1965. 219 с.
 109. Эммануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре // М.: Высшая школа, 1984.
 110. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко // М., Высшая школа. – 1973. – С. 479.
 111. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч.2. Пер. с англ. / Я. Рабек – М.: Мир. – 1983. – 480 с.
 112. Шмид Р. Неформальная кинетика. Пер. с англ. / Р. Шмид, В.Н. Сапунов – М.: Мир. – 1985. – 264 с.
 113. Снаговский Ю.Г. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов / Ю.Г. Снаговский, Г.М. Островский – М.: Химия. – 1976. – 248 с.