

Оптимизация условий каталитической конверсии целлюлозы в сахарные спирты

О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Масштабы ежегодного воспроизводства целлюлозосодержащей биомассы в природе позволяют сделать однозначный вывод о том, что целлюлоза является единственным источником сырья для химической и топливной промышленности, представляя собой реальную альтернативу ископаемым ресурсам. По некоторым оценкам, в целлюлозе содержится почти половина органического углерода в биосфере. Одним из вариантов конверсии целлюлозы является процесс её гидролитического гидрирования, который заключается в совмещении процессов гидролиза макромолекул полисахарида и гидрирования образующейся глюкозы. Целлюлоза является трудноперерабатываемым субстратом, что обуславливает «жёсткие» условия процесса: высокие температуры и давления. В связи с этим важна оптимизация условий процесса с целью увеличения выхода целевых продуктов – гекситов (сорбита и маннита). В данной работе оптимизированы условия реакции гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы в присутствии Ru-содержащих катализаторов. В результате суммарная селективность по гекситам составила 47,2 % при конверсии целлюлозы 64,0 %. Также на основании результатов исследования предложена математическая модель, позволяющая формально описать кинетику гидрирования/гидрогенолиза глюкозы.

Ключевые слова: целлюлоза, сорбит, маннит, гидролиз, гидрирование, гетерогенный катализ.

Сахарные спирты – вещества с высокой добавочной стоимостью, получаемые из биомассы [1]. Сорбит востребован в пищевой, текстильной промышленности, фармацевтике и косметологии [2], используется в синтезе витамина С, поверхностно-активных веществ, смол, гликолей, молочной кислоты и т.д. [3]. Сорбит синтезируют гидрированием глюкозы, которую можно получать из крахмала или целлюлозы [4]. Целлюлоза не представляет пищевой ценности и в большом количестве содержится в отходах бумажной, деревообрабатывающей промышленности, сельского хозяйства. Один из наиболее перспективных вариантов её переработки – гидролитическое гидрирование до сорбита [5, 6]. Ru-содержащие катализаторы являются одними из самых активных в данном процессе

[7]. Таким образом, объектами исследования чаще всего становится носитель активной фазы Ru-содержащего катализатора. Например, Ribeiro L. и др. [8] изучили влияние природы подложки на процесс прямой конверсии целлюлозы в сорбит. Авторы синтезировали восемь типов Ru-содержащих катализаторов на основе микро-, мезопористых носителей. Wang и др. [9] получили выход гекситов 39,4 % на мезопористом Ru/HZSM-5. Показано, что кислотные центры Брёнстеда и Льюиса на поверхности мезопор, формирующихся после щелочной обработки исходного цеолита ZSM-5, способствуют гидролизу растворимых олигомеров целлюлозы, образующихся при первичном гидролизе её кристаллов. Значительно больший выход гекситов (до 63,6 %) был получен с использованием Ni-содержащих катализаторов на основе цеолита ZSM-5 [10]. Примерно такой же выход гекситов (60 %) был получен на Ni/NCC-ZSM-5 [11]. Особенностью данной каталитической системы является то, что синтез цеолита ZSM-5 с мезопористой структурой и активными кислотными центрами был осуществлён с использованием нанокристаллической целлюлозы (NCC) в качестве матрицы.

В работе [12] в качестве подложки использовали сажу марки T-10157, обработанную H_2SO_4 (TSu). Катализатор Ru-TSu показал относительно высокую селективность по сорбиту и стабильность при повторном использовании. В работе [13] для прямой конверсии целлюлозы в сорбит предложен Ru-Ni биметаллические катализаторы на активированном угле и углеродных нанотрубках. Показан промотирующий эффект никеля, обусловленный взаимодействием частиц Ru и Ni на наноуровне. Выход сорбита составил 50 – 60 %.

Следует отметить, что углеродные материалы достаточно давно используются в процессах конверсии целлюлозы, и тем интереснее катализаторы на основе носителей других типов. Например, высокоэффективный катализатор на основе оксида меди и подложки CeO_2-ZrO_2 предложен авторами исследования [14]. При гидролитическом гидрировании целлюлозы в нейтральной водной среде (245 °C, 750 PSI H_2 , 240 мин) на CuO/CeO_2-ZrO_2 конверсия целлюлозы составила 92 %, селективность по сорбиту – 99,1 %. Катализатор показал стабильность в течение пяти повторных циклов использования. Такие исключительные характеристики катализатора авторы связывают с мезопористой структурой носителя, облегчающей транспортировку реагентов, а также с повышенной гидрирующей способностью Cu-содержащей активной фазы. Нами [15] была исследована возможность использования для конверсии целлюлозы Ru-содержащих катализаторов на основе мезопористой полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС).

Цель данного исследования – оптимизация условий и определение кинетических закономерностей реакции каталитической конверсии целлюлозы в гекситы в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе полимерной матрицы СПС.

Экспериментальная часть

В качестве носителя активной фазы был использован СПС Macronet MN270 (Purolite Int., Великобритания), измельчённый до частиц со средним размером 45 мкм, промытый ацетоном, водой и высушенный в вакууме. Также использовались дистиллированная вода, газообразный чистый водород, микрокристаллическая целлюлоза (степень кристалличности 75-80 %, Химмедсервис, Россия) и гидроксохлорид рутения (IV) (чистый, ОАО «Аурат», Россия).

Катализаторы были приготовлены посредством четырехстадийного синтеза, описанного ранее в исследовании [15]. В работе был использован катализатор, содержащий 3 % рутения – 3 % Ru/СПС MN270.

Эксперименты проводили в стальном реакторе (50 см³, Parr Instrument, США). Микрокристаллическую целлюлозу, катализатор и 30 мл дистиллированной воды загружали в стальной реактор. Затем реактор трижды продували водородом под давлением. Смесь нагревали и перемешивали (≈ 100 об./мин) для предотвращения образования областей локального перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. После достижения заданной температуры скорость вращения мешалки увеличивали до 600 об./мин. Этот момент считался временем начала эксперимента.

По окончании эксперимента катализатор и негидролизованную целлюлозу отделяли на фильтре. Массу негидролизованной целлюлозы определяли как разницу между массой остатка и массой катализатора. Содержание основных продуктов конверсии определяли хроматографическими методами в жидкой и газовой фазах. Для анализа газовой фазы использовали газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (МетаХром, Россия), жидкой фазы — UltiMate 3000 (Dionex, США). Конверсию целлюлозы рассчитывали по формуле: $X = (m_{c0} - m_c) / m_{c0} \cdot 100$, где m_c – масса негидролизованной целлюлозы, m_{c0} – исходная масса целлюлозы. Селективность рассчитывали по формуле $S = m_p / (m_{c0} - m_c) \cdot 100$ %, где m_p – масса продукта реакции.

Результаты и обсуждение

Исследование влияния температуры проводилось в диапазоне от 175 до 250 °С. Результаты исследований представлены в таблице 1. Было показано, что конверсия целлюлозы при увеличении температуры ожидаемо возрастает и достигает до 100 % при 245 °С. Максимальная

селективность по сорбиту наблюдается при температуре 205 °С. Данный факт объясняется тем, что в этих условиях начинается гидролиз кристаллической части целлюлозы. Причём гидролиз идёт более полно, с образованием коротких олигомеров и большого количества глюкозы, которая при данной температуре очень быстро, не успевая карамелизоваться, гидрируется до сорбита. Маннит в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы является второстепенным продуктом, образующимся в результате гидрирования фруктозы, которая накапливается в незначительном количестве в жидкой фазе в результате реакции изомеризации глюкозы.

Таблица 1
Зависимость конверсии целлюлозы (X) и селективности по продуктам от температуры реакции

°С	X, %	Селективность, %												
		С	М	Г	1,4-С	К	Э	Гл	ПГ	ЭГ	СН ₄	Эт	Пр	иБ
175	19,0	3,0	1,5	сл.	2,7	4,3	сл.	0	0	0	0	0	0	0
180	23,1	5,4	1,8	сл.	2,9	4,8	0,2	0	0	0	0	0	0	0
185	27,2	14,3	2,4	сл.	3,6	5,1	0,3	0	0	0	сл.	0	0	0
190	32,5	25,1	3,3	0,03	3,8	5,2	0,4	сл.	сл.	сл.	0,5	0	0	0
195	41,7	31,1	3,5	0,05	3,7	4,9	0,7	1,4	сл.	сл.	0,8	сл.	0	0
200	54,5	36,2	3,6	0,11	3,6	4,6	0,9	2,2	1,1	0,7	1,5	сл.	сл.	0
205	64,0	43,5	3,7	0,18	3,5	4,4	1,1	3,5	2,4	1,3	3,2	0,05	сл.	сл.
210	67,3	39,7	3,5	0,16	2,9	3,8	1,2	4,5	2,6	1,4	4,5	0,07	0,05	0,05
215	71,1	32,0	2,7	0,13	2,6	3,3	1,4	6,3	3,5	1,6	5,3	0,12	0,1	0,1
220	74,4	28,2	2,0	0,12	2,3	2,7	1,4	7,6	4,3	1,8	6,0	0,2	0,2	0,2
225	79,2	26,2	1,8	0,09	2,1	2,4	1,5	7,4	5,1	1,9	8,2	0,4	0,3	0,3
230	82,6	24,0	1,7	0,05	2,1	2,2	1,6	5,5	5,8	2,3	9,4	0,55	0,4	0,4
235	86,3	22,3	1,6	0,02	2,0	2,1	1,7	3,5	7,6	2,7	11,3	0,7	0,45	0,5
240	91,5	20,1	1,4	0,02	1,8	1,8	1,8	2,6	10,2	3,5	12,8	0,85	0,55	0,6
245	100	18,0	1,1	сл.	1,5	1,5	1,8	2,3	11,6	5,3	13,5	1,0	0,7	0,65
250	100	14,5	0,7	сл.	1,3	1,3	1,9	1,8	12,3	6,3	14,6	1,2	0,8	0,7

С – сорбит; М – маннит; Г – глюкоза; 1,4-С – 1,4-сорбитан; К – ксилит; Э – эритрит; Гл – глицерин; ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Эт – этан; Пр – пропан; иБ – изобутан; сл. – следы. Н₂ 60 бар, 60 мин, 600 об./мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270.

Селективность по манниту при оптимальных условиях не превышает 4 %. 1,4-сорбитан – продукт дегидратации сорбита при высокой температуре (140 °С и выше). Показано, что селективность по 1,4-сорбитану не превышает 4 % при оптимальных условиях реакции. Также в незначительных количествах (Таблица 1) образуются полиолы С₅-С₂: ксилит, эритрит, глицерол, этилен- и пропиленгликоль. Довольно интенсивно в ходе реакции идёт образование метана (селективность до 14 - 15 % при 240-250 °С), что обусловлено гидрогенолизом при данных температурах глицерина, пропиленгликоля и этиленгликоля. При 205 °С селективность по метану составила 3,2 %. Остальные алканы присутствуют в газовой фазе в следовых количествах.

Исследование влияния времени реакции проводилось в диапазоне от 0 до 120 мин. Результаты исследований представлены в

таблице 2. Показано, что зависимость степени конверсии целлюлозы от времени процесса менее выражена, чем зависимость конверсии целлюлозы от температуры процесса.

Таблица 2

Зависимость конверсии целлюлозы (X) и селективности по основным продуктам от времени реакции

τ, мин	X, %	Селективность, %												
		С	М	Г	1,4-С	К	Э	Гл	ПГ	ЭГ	СН ₄	Эт	Пр	иБ
0	41,3	23,9	3,6	9,7	1,4	2,3	0,2	0,5	0,2	0,1	сл.	сл.	сл.	сл.
10	53,5	37,6	4,4	2,8	2,3	5,5	0,5	1,6	1,1	0,9	0,8	сл.	сл.	сл.
20	55,3	41,0	4,3	1,2	2,6	5,6	0,7	2,4	1,6	1,0	1,7	сл.	сл.	сл.
30	57,6	42,7	4,1	0,6	2,8	5,1	0,9	2,8	2,1	1,1	2,3	сл.	сл.	сл.
40	59,5	42,9	4,0	0,4	3,1	4,7	1,0	3,1	2,2	1,2	2,8	сл.	сл.	сл.
50	62,1	43,3	3,8	0,3	3,4	4,5	1,0	3,3	2,3	1,2	3,0	0,03	сл.	сл.
60	64,0	43,5	3,7	0,2	3,5	4,4	1,1	3,5	2,4	1,3	3,2	0,05	сл.	сл.
70	64,7	42,1	3,6	0,2	3,4	4,2	1,1	3,2	2,6	1,3	3,4	0,06	сл.	сл.
80	65,3	39,6	3,4	0,1	3,2	4,0	1,0	2,7	2,7	1,2	3,6	0,07	0,01	0,01
90	66,2	38,7	3,3	0,1	3,2	3,9	0,9	2,5	2,8	1,2	3,8	0,07	0,02	0,01
100	66,8	36,0	3,3	сл.	3,0	3,8	0,9	2,1	2,8	1,2	4,1	0,08	0,03	0,02
110	67,5	33,2	3,2	сл.	2,8	3,6	0,8	2,0	2,9	1,1	4,4	0,1	0,04	0,03
120	68,7	32,5	3,2	сл.	2,7	3,6	0,8	1,8	2,9	1,1	4,5	0,1	0,05	0,04

С – сорбит; М – маннит; Г – глюкоза; 1,4-С – 1,4-сорбитан; К – ксилит; Э – эритрит; Гл – глицерин; ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Эт – этан; Пр – пропан; иБ – изобутан; сл. – следы. Н₂ 60 бар, 205 °С, 600 об./мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270.

После начала эксперимента селективность по сорбиту увеличивается за 10 минут с 23,9 до 37,6 % вследствие того, что возрастает количество вступившей в реакцию целлюлозы. С течением времени, всё большее количество глюкозы гидрируется до целевого продукта, и к 60-той минуте эксперимента селективность по сорбиту достигает максимума – 43,5 %. При дальнейшем увеличении времени реакции селективность по сорбиту снижается вследствие его гидрогенолиза. Максимальное значение селективности по манниту (4,4 %) наблюдалось через 10 мин. Максимальная селективность по 1,4-сорбитану (3,5 %) наблюдается при оптимальной продолжительности эксперимента (60 мин). Остальные определяемые количественно продукты реакции накапливались в жидкой и газовой фазе катализата в незначительных количествах.

Исследование влияния парциального давления водорода проводилось в диапазоне от 40 до 120 бар. Результаты исследования представлены в таблице 3. Показано, что оптимальным значением парциального давления водорода является 60 бар. С ростом давления конверсия увеличивается, но незначительно. Данный факт может быть объяснён тем, что при повышении давления водород постепенно заполняет активные центры катализатора, препятствуя тем самым доступу к поверхности активной фазы молекулам субстрата. При определённом значении давления (в нашем случае 100 - 120 бар)

активные центры катализатора, на которых адсорбируются молекулы водорода, могут быть заняты практически полностью. Максимальная селективность по сорбиту наблюдалась при значении парциального давления водорода 60 бар.

Таблица 3
Зависимость конверсии целлюлозы (X) и селективности по основным продуктам от парциального давления водорода

бар	X, %	Селективность, %												
		С	М	Г	1,4-С	К	Э	Гл	ПГ	ЭГ	СН ₄	Эт	Пр	иБ
40	39,6	22,1	1,4	0,10	5,2	4,7	1,8	1,5	2,7	1,8	6,4	сл.	сл.	сл.
60	64,0	43,5	3,7	0,18	3,5	4,4	1,1	3,5	2,4	1,3	3,2	сл.	сл.	сл.
80	68,4	41,6	3,6	0,16	4,1	4,1	1,3	3,9	1,1	0,5	5,1	сл.	сл.	сл.
100	73,4	38,4	3,4	0,14	4,5	3,7	1,5	4,6	0,9	0,2	6,2	сл.	сл.	сл.
120	77,2	36,0	3,4	0,11	4,8	3,2	1,6	4,8	0,7	0,1	6,4	сл.	сл.	сл.

С – сорбит; М – маннит; Г – глюкоза; 1,4-С – 1,4-сорбитан; К – ксилит; Э – эритрит; Гл – глицерин; ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Эт – этан; Пр – пропан; иБ – изобутан; сл. – следы. 205 °С, 60 мин, 600 об./мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270.

При исследовании влияния соотношения субстрат/катализатор на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы значения Ru/целлюлоза варьировали от 0,021/1 до 0,084/1 (ммоль рутения в составе катализатора на 1 г целлюлозы). Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 4.

Таблица 4
Зависимость конверсии целлюлозы (X) и селективности по сорбиту от соотношения Ru/целлюлоза

Ru/целлюлоза (ммоль/г)	X, %	Селективность по сорбиту, %
21/1	63,2	13,2
0,042/1	64,0	43,5
0,084/1	65,2	2,6

Было показано, что оптимальным соотношением является 0,042/1 (ммоль/г). В этом случае селективность по сорбиту достигает максимального значения (43,5 %).

Для оценки влияния типа реактора на селективность по сорбиту и итоговое значение конверсии целлюлозы использовались реактора четырёх типов. В ходе исследования было установлено, что различия в характере протекания процесса уменьшаются с ростом объёма реактора, начиная с 50 см³ (таблица 5). Значения степени конверсии целлюлозы и селективности по сорбиту, полученные в экспериментах с использованием реакторов объёмом 50, 100 и 150 см³, оказались весьма близки. При использовании реактора минимального объёма (30 см³)

степень конверсии целлюлозы увеличивается примерно на 10 %, селективность по сорбиту, напротив, снижается.

Таблица 5

Влияние на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы типа реактора высокого давления

Объём реактора, см ³	Конверсия целлюлозы, %	Селективность по сорбиту, %
30	71,3	36,0
50	64,0	43,5
100	62,3	41,2
150	58,3	42,3
205 °С, 60 бар H ₂ , 3 % Ru/СПС MN 270, 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г).		

На основе полученных экспериментальных данных была предложена схема реакции гидрогенолиза глюкозы, показанная на рисунке 1.

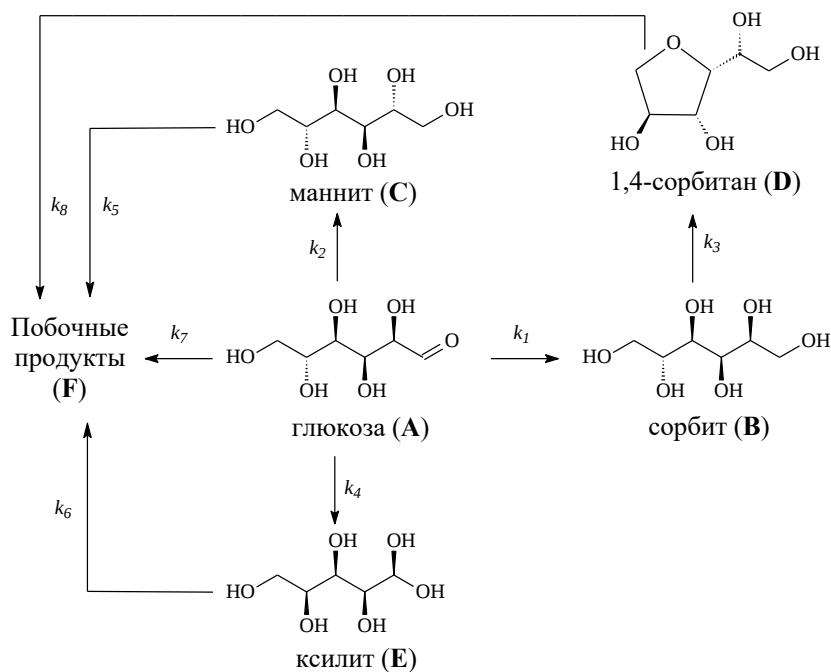


Рис. 1. Схема гидрирования/гидрогенолиза глюкозы в присутствии катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор, был совершён переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта с использованием отношения: $X_i = C_i/C_0$, где C_i - текущая концентрация продукта, моль/л;

C_0 - текущая концентрация глюкозы, моль/л. Тогда математическое описание экспериментальных данных можно представить в виде системы дифференциальных уравнений:

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_2[A] - k_4[A] - k_7[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_3[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_2[A] - k_5[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_3[B] - k_8[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_4[A] - k_6[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_5[C] + k_6[E] + k_7[A] + k_8[D],$$

где $(dX_i/d\theta)$ – скорость реакции при единичной начальной концентрации глюкозы $C_0 = 1$ моль/л и единичной концентрации катализатора $C_k = 1$ моль/л. Обратная задача была решена явным интегральным методом. Из нескольких возможных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные (рисунок 2).

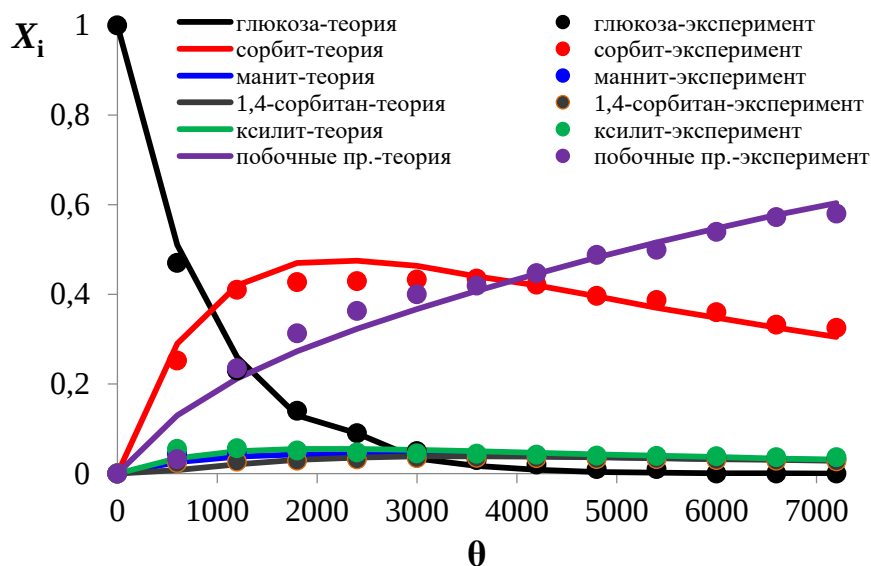


Рис. 2. Зависимость $X \sim \theta$ для гидрирования/гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru/СПС MN 270

Расчётные значения параметров модели приведены в таблице 6.

Таблица 6

Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрирования/гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru/СПС MN270

Параметр	Значение	Параметр	Значение
k_1	$6,90 \cdot 10^{-4}$	k_5	$9,75 \cdot 10^{-5}$
k_2	$6,23 \cdot 10^{-5}$	k_6	$1,38 \cdot 10^{-4}$
k_3	$1,11 \cdot 10^{-4}$	k_7	$2,90 \cdot 10^{-4}$

k_4	$8,36 \cdot 10^{-5}$	k_8	$1,29 \cdot 10^{-3}$
Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных: $2,20 \cdot 10^{-2}$.			

Выводы

В ходе исследования были оптимизированы условия реакции гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола – 3 % Ru/СПС MN270. В результате при оптимальных условиях (205 °C, 60 мин, H₂ 60 бар, соотношение 0,042/1 ммоль рутения в катализаторе на 1 г целлюлозы) суммарная селективность по гекситам составила 47,2 % при конверсии исходной целлюлозы 64 %. Полученный катализат, помимо сорбита, содержит процентные количества маннита, ксилита и других ценных полиолов, при этом общее количество побочных продуктов минимально.

На основании полученных экспериментальных данных предложена математическая модель, формально описывающая кинетику реакции гидрирования/гидрогенолиза глюкозы в указанных выше условиях. Получены расчетные значения параметров математической модели, адекватно описывающие экспериментальные данные. Полученные результаты исследований могут быть положены в основу разработки новых и совершенствования существующих технологий переработки растительного сырья в ценные продукты для химического синтеза и производства биотоплива.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 23-79-00009).

Список литературы

1. Werpy T., Peterson G., 2004, Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA, 1-76.
2. Ahmed M.J., Hameed B.H. // J. Taiwan Inst. Chem. E. 2019. V. 96. P. 341-352.
3. Newman A.W., Vitez I.M., Mueller R.L., Kiesnowski C.C., Findlay W.P., Rodriguez C., Davidovich M., McGeorge G. // Harry GB, ed. Academic Press. Milford. NJ. USA. 1999. V. 26. P. 459-502.
4. Chen M., Wang Y., Lu J., Du J., Tao Y., Cheng Y., Li Q., Wang H. // Fuel. 2023. V. 331. P. 125916.
5. Zhang Y., Zhang G., Chen T. // Fuel. 2023. V. 339. P. 127447.
6. Rinaldi R. Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. RSC Publishing: Cambridge. Great Britain. 2014. P. 310.

7. Li Y., Liao Y., Cao X., Wang T., Ma L., Long J., Liu Q., Xua Y. // Biomass and Bioenergy. 2015. V. 74. P. 148-161.
8. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // Catalysis Today. 2017. V. 279(2). P. 244-251.
9. Wang H., Lv, J., Zhu X., Liu X., Han J., Ge Q. // Topics in Catalysis. 2015. V. 58(10-11). P. 623-632.
10. Liang G., He L., Cheng H., Zhang C., Li X., Fujita Sh., Zhang B., Arai M., Zhao F. // Journal of Catalysis. 2015. V. 325. P. 79-86.
11. Zhang B., Li X., Wu Q., Zhang C., Yu Y., Lan M., Wei X., Ying Z., Liu T., Liang G., Zhao F. // Green Chem. 2016. V. 18. P. 3315-3323.
12. Adsuar-García M.D., Flores-Lasluisa J.X., Azar F.Z., Román-Martínez M.C. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 572-586.
13. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // Applied Catalysis B, Environmental. 2017. V. 217. P. 265-274.
14. Dar B.A., Khalid S., Wani T.A., Mir M.A., Farooqui M. // Green and Sustainable Chemistry. 2015. V. 5. P. 15-24.
15. Matveeva, V.G., Sulman, E.M., Manaenkov, O.V., Filatova, A.E., Kislitza, O.V., Sidorov, A.I., Doluda, V.Yu., Sulman, M.G., Rebrov, E.V. // Catalysis Today. 2017. V. 280. P. 45-50.

Об авторах:

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: ovman@yandex.ru.

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: kislitza@yandex.ru.

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: nlinda@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

Optimization of conditions for catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols

O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, L.Zh. Nikoshvili, V.G. Matveeva

Tver State Technical University, Tver

The scale of annual reproduction of cellulose-containing biomass in nature allows us to make an unambiguous conclusion that cellulose is the only source of raw materials for the chemical and fuel industries, representing a real alternative to fossil resources. According to some estimates, cellulose contains almost half of the organic carbon in the biosphere. One of the options for cellulose conversion is the process of its hydrolytic hydrogenation, which consists in combining the processes of hydrolysis of polysaccharide macromolecules and hydrogenation of the resulting glucose. Cellulose is a difficult-to-process substrate, which determines the "harsh" process conditions: high temperatures and pressures. In this regard, it is important to optimize the process conditions in order to increase the yield of target products - hexitols (sorbitol and mannitol).

In this work, the reaction conditions of hydrolytic hydrogenation of microcrystalline cellulose in the presence of Ru-containing catalysts are optimized. As a result, the total selectivity for hexitols was 47.2 % with a cellulose conversion of 64.0 %. Also, based on the results of the study, a mathematical model was proposed that allows formally describing the kinetics of glucose hydrogenation/hydrogenolysis.

Keywords: *cellulose, sorbitol, mannitol, hydrolysis, hydrogenation, heterogeneous catalysis.*

Дата поступления в редакцию: 07.04.2025.

Дата принятия в печать: 14.04.2025.