

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Зав. кафедри супрамолекулярної хімії
проф. Сергій Вікторович Рябухін
Протокол № _____ засідання кафедри
Від « ____ » _____ 20__ р.

**ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНЕСЕНИХ
РУТЕНІЄВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ЇХ КАТАЛІТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ У РЕАКЦІЇ ГІДРУВАННЯ КСИЛОЗИ ДО
КСИЛІТУ**

Випускна кваліфікаційна робота магістра
студента спеціальності 102 Хімія
ОП «Високі технології (хімія та наноматеріали)»
Копи Івана Дмитровича

Науковий керівник від кафедри
доцент кафедри супрамолекулярної хімії
к.х.н. Гринь Світлана Валеріївна

Робота виконана у відділі пористих речовин та матеріалів
Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
під керівництвом д.х.н. **Щербань Наталії Дмитрівни**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Копа І.Д. Вплив фізико-хімічних характеристик нанесених рутенієвих каталізаторів на їх каталітичні властивості у реакції гідрування ксилози до ксиліту. – Випускна кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 102 Хімія ОП «Високі технології (хімія та наноматеріали)».

У роботі синтезовано ряд рутенієвих каталізаторів, нанесених на силікатні та алюмосилікатні мезопористі матеріали, а також вивчено вплив їх фізико-хімічних характеристик на каталітичні властивості у реакції гідрування ксилози. Показано, що наночастинки рутенію, нанесені на алюмосилікатні мезопористі матеріали, забезпечують вищий вихід ксиліту у порівнянні з відповідними кремнеземними аналогами, а також комерційним каталізатором Ru/C за рахунок утворення менших за розміром наночастинок металу (близько 2 та 5 нм, відповідно). Запропоновано два підходи до кінетичного моделювання для опису отриманих експериментальних даних.

Ключові слова: біопереробка, мезопористі молекулярні сита, MCM-41, цукрові спирти, рутеній, гідрування.

ABSTRACT

A set of ruthenium catalysts deposited on silicate and aluminosilicate mesoporous materials were synthesized, and the influence of their physicochemical characteristics on the catalytic properties in the xylose hydrogenation reaction was studied. It is shown that ruthenium nanoparticles deposited on aluminosilicate mesoporous materials provide a higher xylitol yield compared to the corresponding silica analogues, as well as the commercial Ru/C catalyst due to the formation of smaller metal nanoparticles (about 2 and 5 nm, respectively). Two kinetic modeling approaches were proposed to describe the obtained experimental data.

Key words: biorefinery, mesoporous molecular sieves, MCM-41, sugar alcohols, ruthenium, hydrogenation.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Розділ 1. Огляд літератури	6
1.1 Використання різних матеріалів з наночастинками металів у реакції гідрування ксилози до ксиліту.....	6
1.2 Використання мезопористих молекулярних сит для нанесення різних металів у реакціях біопереробки цукрів	20
Розділ 2. Обговорення результатів	27
2.1 Фазовий склад та морфологія синтезованих Ru каталізаторів.....	27
2.2 Текстульні характеристики синтезованих зразків.....	31
2.3 Мольне співвідношення Si/Al у зразках та їх кислотні властивості ..	33
2.4 Особливості хімічної природи рутенію в отриманих зразках.....	34
2.5 Тестування каталітичної активності зразків	36
2.6 Якісні кінетичні результати	39
Розділ 3. Кінетичне моделювання	42
3.1 Припущення моделей	42
3.2 Виведення рівнянь швидкості	43
3.3 Закон діючих мас та стратегія чисельного розв'язку.....	47
3.4 Результати моделювання.....	48
Розділ 4. Експериментальна частина	53
4.1 Характеризація зразків	53
4.2 Синтез зразків.....	55
4.3 Вимірювання каталітичної активності.....	57
Висновки	59
Список використаної літератури	60
Додатки.....	73

Вступ

Актуальність теми. Виробництво цукрових спиртів є промислово значущим прикладом концепції біопереробки другого покоління [1] оскільки цукри, які використовуються як сировина, отримують шляхом екстракції та обробки геміцелюлоз. Ці геміцелюлози містяться в матеріалах біомаси, таких як хвойна та листяна деревина, целюлозні розчини целюлозно-паперової промисловості, а також сільськогосподарські відходи [2]. Ксилітол (ксиліт) є одним із найпоширеніших цукрових спиртів у всьому світі завдяки широкому спектру його застосування [3,4]. Основне застосування ксилітолу – у харчовій промисловості як низькокалорійний підсолоджувач і у фармацевтичній промисловості як засіб проти карієсу та допоміжна речовина [5].

Традиційне виробництво ксилітолу починається з екстракції ксилану (геміцелюлози) з наступним кислотним гідролізом і очищенням мономеру ксилози, який потім гідрується в присутності дрібнодисперсних каталізаторів на основі Ni, переважно нікелю Ренея. Реакцію традиційно проводять у напівперіодичному реакторі під тиском, що працює при постійній температурі в діапазоні 120–150°C, де до водного розчину цукру постійно подається водень (30–70 бар) [6]. Твердий ксиліт з чистотою 99% отримують шляхом послідовного процесу, що включає іонообмінну хроматографію з наступною кристалізацією. Незважаючи на свою відносно низьку вартість, нікель Ренея, виготовлений із сплавів Ni-Al, має серйозні недоліки: він є пірофорним і схильним до вилуговування металів, що ускладнює роботу з ним з точки зору безпеки та впливає на каталітичну активність і можливість повторного використання. Такі недоліки спонукають до пошуку альтернативних каталітичних матеріалів.

Тому очікується, що каталізатори Ru можуть стати проривом [6] у виробництві цукрового спирту завдяки здатності цього благородного металу селективно гідрувати карбонільні групи сполук у водних

середовищах [7,8]. Це було продемонстровано великою кількістю експериментальних даних [9–11] і теоретичних міркувань [12]. Також серед звичайних металів, які використовуються для гідрування цукрів, Ru демонструє найвищу каталітичну активність (Ru>Ni>Rh>Pd) [13] разом із хорошою стабільністю за оптимальних умов реакції [14].

Вибраний носій повинен мати достатню взаємодію з наночастинками Ru, нанесеними на нього, що забезпечує хороший розподіл і стабільність активної фази для мінімізації вимивання металу та спікання наночастинок. Текстурні властивості носія повинні забезпечувати доступність відносно великих молекул цукру з рідкої фази до наночастинок Ru. У цьому сенсі як носії для цієї реакції можуть бути використані мезопористі молекулярні сита (MCF, MCM-41 і SBA-15). Вони мають такі цікаві властивості, як високовпорядкована мезоструктура та розвинена пористість, а також велику площу поверхні та регульовані кислотно-основні властивості для покращення взаємодії з розчинами прекурсорів Ru.

Мета дослідження. Розробка рутенієвих каталізаторів, нанесених на силікатні та алюмосилікатні мезопористі матеріали різного типу (MCM-41, SBA-15, MCF), та вивчення впливу їх фізико-хімічних характеристик на каталітичні властивості у реакції гідрування ксилози до ксилітолу.

Особистий внесок здобувача. Систематизація літературних даних; експериментальна робота, пов'язана саме з синтезом досліджуваних зразків носіїв та нанесених каталізаторів; оформлення отриманих результатів. Постановка завдання та обговорення результатів проводились разом з науковим керівником, д.х.н. Щербань Н.Д.

Інформація про публікацію статті. Результати даної роботи було опубліковано 1 квітня 2024 року в журналі 1-го квартилю «Chemical Engineering Journal» (імпаکت фактор 15,1), який зосереджується на п'яти аспектах хімічної інженерії: каталізі, інженерії хімічних реакцій, хімічній інженерії навколишнього середовища, зеленій та екологічній науці та інженерії та нових матеріалах.

Розділ 1. Огляд літератури

В останні роки значна кількість досліджень реакції гідрування ксилози до ксиліту була зосереджена на розробці різних каталізаторів, у яких варіюється металева фаза та тип носія, на який ця фаза наноситься. Як і очікувалося, велика частка публікацій присвячена Ni, Ru та Pt, які є відомими металами у реакціях гідрування цукрів. Але кожен з них має свої недоліки, які заважають використанню їх наночастинок у промислових масштабах: так каталізатори нікелю характеризуються великою нестабільністю та схильністю до вимивання після кількох використань, у той час як платина та рутеній є доволі дорогими матеріалами, що зупиняє їх широке застосування [15]. Зазначені проблеми намагаються вирішити за допомогою підбору відповідного носія, який може підвищити як стабільність при вимиванні Ni, так і покращити каталітичні властивості зразків при використанні малих кількостей Ru та Ni.

Також вже була продемонстрована доцільність використання каталізаторів на основі мезопористих молекулярних сит в інших реакціях гідрування цукрів [16], що робить їх цікавим об'єктом дослідження як носіїв наночастинок металів у реакції гідрування ксилози до ксиліту.

1.1 Використання різних матеріалів з наночастинками металів у реакції гідрування ксилози до ксиліту

У статті 2012 року [17] було досліджено каталітичне рідкофазне гідрування ксилози до ксиліту з використанням 1,0% Ru каталізатора на носії NiO, модифікованому діоксидом титану. Синтезовані Ru каталізатори із заданим складом використано для дослідження гідрування ксилози, а результати порівняли з Ni та іншими Ru каталізаторами, протестованими за ідентичних умов реакції – **таблиця 1.1.**

Таблиця 1.1 – Каталітична активність різних каталізаторів Ru та Raney Ni при 120°C і тиску водню 55 бар. Час реакції 2 год

Каталізатори	Конверсія (%)	Ксиліт	
		Селективність (%)	Вихід (%)
Ru/NiO-TiO ₂	99.9	99.8	99.7
Ru/TiO ₂	97.1	99.0	96.1
Ru/C	96.5	97.5	94.0
Raney Ni	96.9	96.7	93.7

Каталізатор Ru/NiO-TiO₂ однозначно показав оптимальну конверсію ксилози (99,9%) з високим виходом та селективністю за ксилітом. Відсоток NiO, включений у модифікований носій (NiO-TiO₂), відіграв важливу роль в інгібуванні утворення побічних продуктів, які зазвичай формуються під час гідрування ксилози.

У статті 2013 року повідомляють про нові каталізатори на основі наночастинок Ru, нанесених на цеоліт Y (HYZ), що готуються простим методом просочення [18]. Отримані зразки досліджували в селективному гідруванні ксилози до ксиліту у водному розчині – **рисунк 1.1**.

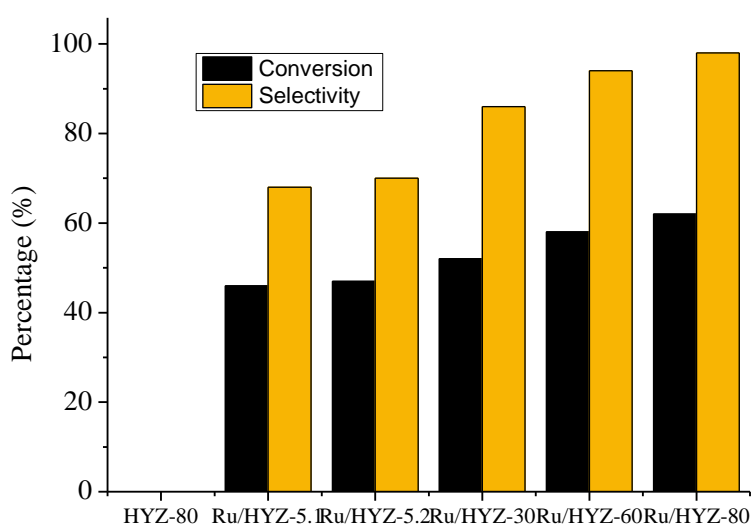


Рисунок 1.1 – Порівняння каталізаторів з різним співвідношення Si/Al щодо конверсії та селективності за ксилітолом з ксилози при 120°C і тиску водню 55 бар. Час реакції 1 год

Помічено, що вміст металу Ru та співвідношення Si/Al у NYZ відіграють важливу роль у зміні їхньої каталітичної активності при гідруванні ксилози до ксиліту. Високе відношення Si/Al зі слабкими кислотними центрами зміщую процес в напрямку гідрування (замість ізомеризації), що підвищує селективність за ксилітом до 98% при повному перетворенні ксилози за оптимізованих умов.

У роботі того ж року С. Hernandez-Mejia та інші досліджували залежність впливу кристалічної структури TiO_2 на дисперсію частинок Ru [19], й відповідно на каталітичну ефективність матеріалу в реакції гідрування ксилози – **таблиця 1.2**. Було продемонстровано, що тип упаковки підкладки з оксиду титану визначає взаємодію і, отже, природу частинок рутенію, нанесених на основу.

Таблиця 1.2 – Каталітична активність різних форм TiO_2 при температурах 120°C, 140°C та 160°C і тиску водню 20 бар. Час реакції 3 год

Каталізатори	Площа поверхні ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Конверсія ксилози (%)		
		120°C	140°C	160°C
TiO_2 -anatase	7	11.2	7.6	3.7
TiO_2 -anatase	47	67.1	43.9	33.5
TiO_2 -rutile	4	94.9	84.8	70.1
TiO_2 -anatase and rutile	12	96.3	85.6	72.0

Таким чином, рутеній, нанесений на діоксид титану з фазою рутилу, забезпечує високу конверсію, а також високу селективність за ксилітом, незважаючи на низьку питому поверхню, тоді як Ru на анатазі менш активний і неселективний. Це можна пояснити високим ступенем упорядкування решітки для рутилу, оскільки RuO_2 також має структуру типу рутилу, що запобігає рухливості частинок Ru під час нагрівання. Маленькі дисперговані частинки Ru означають більш активні центри

гідрування, покращений перенос заряду та легше відновлення будь-якого поверхнево окисленого рутенію. Крім того, можливе утворення частинок Ti^{3+} на каталізаторах на основі анатазу, які можуть служити кислотно-основними центрами Льюїса, змінюючи шлях реакції і, таким чином, додатково знижуючи селективність.

Також у 2013 році була опублікована стаття, де високодисперсні наночастинки платини були нанесені на нефункціоналізовані багат шарові вуглецеві нанотрубки (MWCNTs) методом атомно-шарового осадження (ALD) у реакторі з киплячим шаром при $300^{\circ}C$ [20]. Каталітичну активність каталізаторів Pt/MWCNT оцінювали у рідкофазному каталітичному гідруванні ксилози до ксиліту – **рисунок 1.2**.

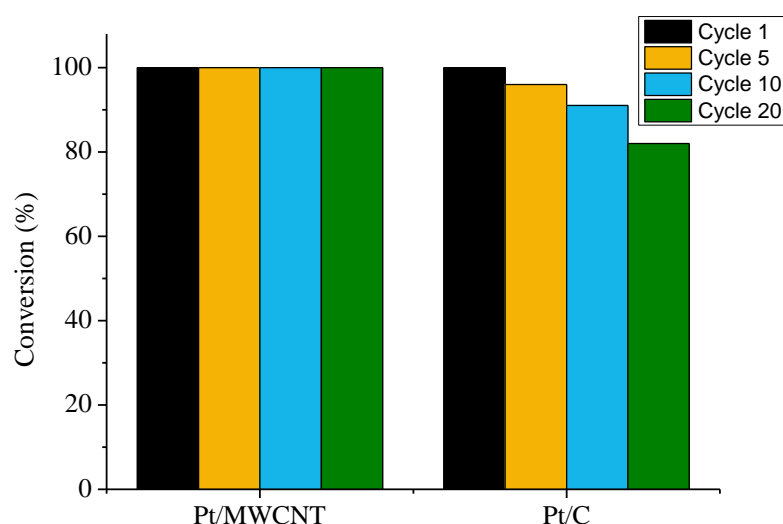


Рисунок 1.2 – Порівняння конверсії ксилози у тестах рециклінгу для каталізаторів Pt/MWCNT та Pt/C

Синтезований Pt/MWCNT продемонстрував найкращу ефективність зі 100 % конверсією ксилози та 99,3 % селективністю за ксилітом порівняно з комерційно доступними каталізаторами Pt/C, Ru/C і Ni Ренея. Стабільність каталізатора Pt/MWCNT, отриманого ALD, була вищою, ніж у комерційного Pt/C, через наявність поверхневих дефектів на MWCNT та сильну взаємодію метал-носії для каталізатора Pt/MWCNT. Високу каталітичну активність Pt/MWCNT можна пояснити високою дисперсністю та стабільністю

наночастинок Pt на MWCNT, а також унікальними електронними властивостями вуглецевих нанотрубок.

У 2016 році R. Morales та інші синтезували каталізатори зі зниженим вмістом Ni (20 мас.%) – зразки з формулою $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.162}\text{Ni}_{0.838}\text{O}_3$ (де x приймав значення від 0.0 до 0.7) [21]. Усі каталізатори були активними у гідруванні ксилози у водній фазі. Відновлення при 500°C призвело до значного вмісту відновленого нікелю майже без змін у структурі початкових попередників змішаних оксидів. Вміст Ce змінював природу кристалічної структури прекурсорів, не впливаючи на розмір кристалів NiO.

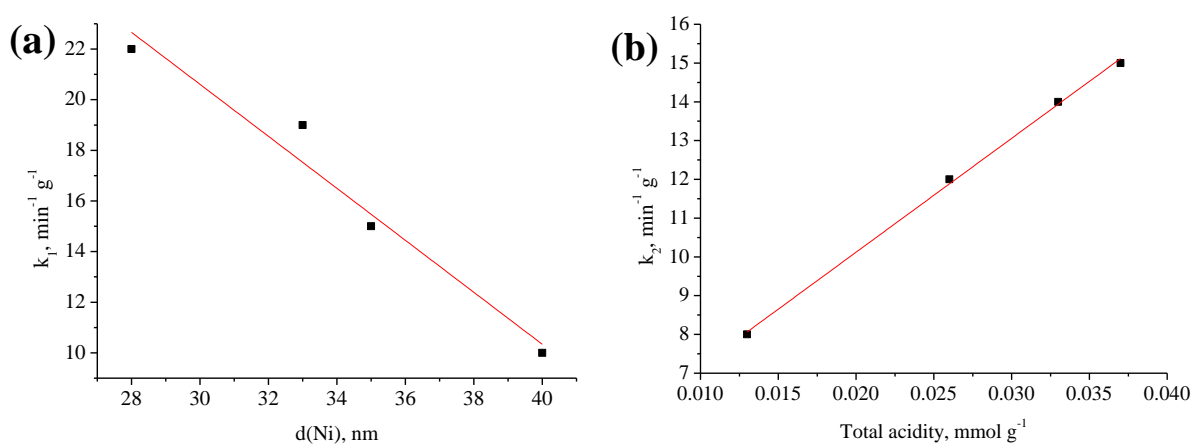


Рисунок 1.3 – Нормована залежність константи швидкості перетворення в ксилітол k_1 від розміру частинок Ni⁰ (a) і константи швидкості перетворення в ксилітол k_2 від загальної кислотності каталізаторів (b)

Каталізатори зі зниженим вмістом Ni характеризувалися відмінностями в кислотності та розмірі частинок Ni⁰ залежно від вмісту Ce – **рисунок 1.3**. Каталітичні характеристики в реакції гідрування ксилози у водному середовищі вказують на те, що менші частинки Ni⁰ збільшують кількість продуктів гідрування, тоді як загальна кислотність каталізаторів зумовлює ізомеризацію. Утворення кристалічних структур зробило стійкий до вилуговування каталізатор, оскільки не спостерігалось значних втрат Ni у водному середовищі для вільного Ce та вмісту Ce 50 і 70%. Вимивання Ni

було виявлено лише для каталізаторів зі зниженим вмістом Ni з 10 мас.% Се, що пояснюється початковою кристалічною структурою прекурсора.

У роботі того ж року було вивчено каталітичне гідрування D-ксилози до D-ксиліту на Ru, нанесеному на вуглецевий пінний каталізатор, і використання реактора з обертовим шаром SpinChem (SRBR) [22]. Отримані каталізатори Ru/CF (3 мас.% Ru) показали порівняльні до комерційного еталонного каталізатора (Ru/AC) конверсії (98,2 та 98,7 % відповідно), селективності за D-ксилітом та швидкості реакції.

У 2018 році група вчених національної хімічної лабораторії CSIR міста Пашен обробкою 1,5 М розчину КОН отримала ієрархічний цеоліт LTL[23]. Фізико-хімічна характеристика показала, що лужна обробка призводить до селективного видалення кремнію з каркасу LTL, що у свою чергу сприяє утворенню внутрішньокристалічної мезопористості в ієрархічному цеоліті. Каталітичні характеристики отриманих зразків було досліджено в гідруванні ксилози до ксиліту й порівняно з каталізатором 3,5 мас.% Pt/ γ -Al₂O₃ у водній фазі – **таблиця 1.3**.

Таблиця 1.3 – Порівняння різних каталізаторів щодо виходу ксиліту та конверсії ксилози, площі поверхні, основності та TOF при 60°C і тиску водню 16 бар. Час реакції 4 год

Зразки	Вихід ксиліту (%)	Конверсія (%)	Площа поверхні (м ² /г)	Основність (ммоль/г)	TOF (хв ⁻¹)
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	4.1	11.2	149	-	11.0
K-LTL	7.5	16.1	223	0.16	17.6
KL(0.6)	15.2	22.2	242	0.19	24.3
KL(1.5)	24.8	28.7	246	0.21	32.0
KL(2.8)	15.4	40.1	227	0.26	45.2
Pt/KL(1.5)	8.7	23.7	240	-	66.1

Серед усіх ієрархічних цеолітів підвищену каталітичну активність продемонстрував ієрархічний K/LTL, отриманий з використанням 1,5 М розчину КОН, коли він використовується разом із 3,5 мас.% платиновим каталізатором $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Цю оптимальну активність можна пояснити більшою площею поверхні, доступними кислотно-основними центрами, нанорозмірною Pt на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і розвитком значної внутрішньокристалічної мезопористості для посиленої молекулярної дифузії реагенту до і з ієрархічного цеоліту з краще збереженою кристалічністю.

У статті 2019 року Haiyan Xian та інші розробили серію біметалічних каталізаторів Ni-Re/AC з різними співвідношеннями Ni/Re та використали їх для гідрування ксилози та гідролізату, що містить ксилозу, у ксиліт [24]. Біметалічні каталізатори Ni-Re/AC продемонстрували чудові каталітичні характеристики при гідруванні ксилози та гідролізату з оболонки *Samellia oleifera* – **рисунок 1.4**.

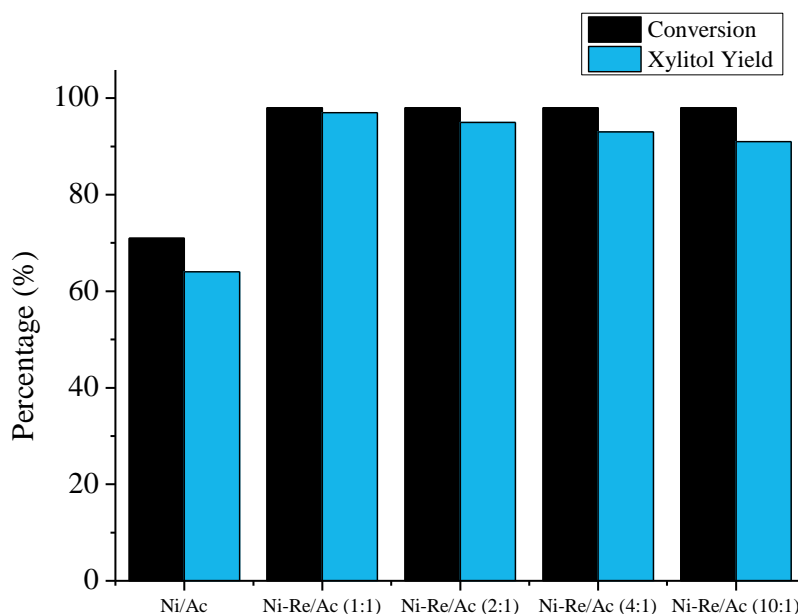


Рисунок 1.4 – Порівняння каталізаторів з різним співвідношенням Ni/Re щодо конверсії ксилози та виходу ксилітолу при 140°C і тиску водню 20 бар. Час реакції 1 год

Ni-Re/AC ($n_{Ni}:n_{Re} = 1:1$) із завантаженням 5 мас.% Ni забезпечував вихід ксиліту до 98% при 140°C протягом 1 години, що можна пояснити синергетичним ефектом між Ni та Re, а також малими розмірами частинок Ni. Експериментальні результати багаторазового використання показали, що вимивання Ni відбувалося як на монометалевому Ni, так і на біметалевому Ni-Re каталізаторі, але введення Re значно підвищило стабільність каталізатора та знизило рівень вимивання Ni під час реакції гідрування.

У роботі 2020 року було повідомлено про гідрування ксилози з високими конверсією, виходом і 100% селективністю за надзвичайно м'яких умов реакції (50°C і 1 atm H₂) [25]. Надтонкі Ru-NPs були рівномірно дисперговані на ZIF-67, щоб отримати композит Ru@MOF, який демонструє ідеальну каталітичну активність і довговічність. Це перша успішна спроба отримати ксиліт під тиском навколишнього середовища H₂, а також перша спроба досягти 100% селективності за ксилітом для відповідних каталізаторів.

Також того року вийшло дві статті, пов'язані з використанням нікелевих та кобальтових наночастинок, нанесених на кремнезем. В першій роботі було повідомлено, що ксилоза може бути селективно перетворена на ксиліт у воді з оптимізованим виходом 98% у присутності простого монометалічного кобальтового каталізатора, нанесеного на кремнезем Co/SiO₂ [26]. Також був досліджений вплив природи розчинника на конверсію ксилози та селективність за ксилітом у цій реакції – **рисунок 1.5**.

Що стосується параметрів реакції, було показано, що тиск H₂ має значний вплив на швидкість реакції та селективність за ксилітом, найкращі результати були отримані при тиску до 5 МПа. Навпаки, збільшення температури реакції позитивно впливало на швидкість реакції, тоді як каталізатор залишався селективним за ксилітом в діапазоні 100-150°C.

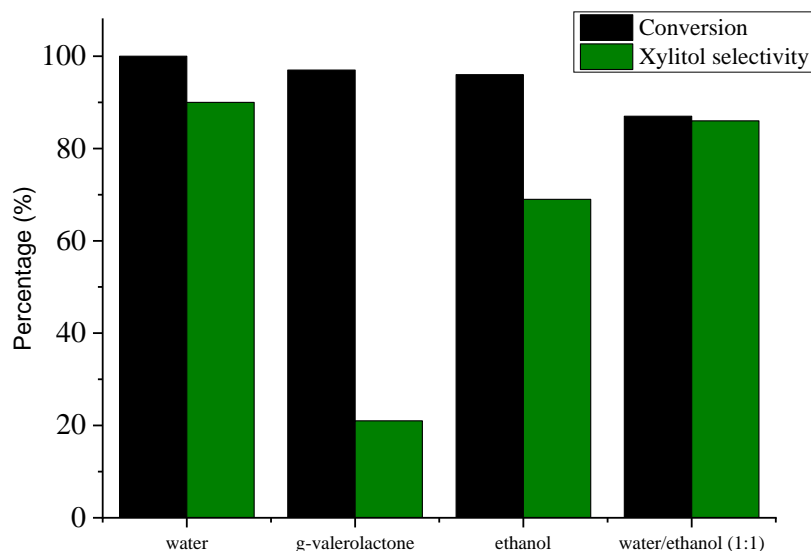


Рисунок 1.5 – Порівняння впливу розчинників на конверсію ксилози та вихід ксиліту при 140°C і тиску водню 50 бар. Час реакції 1 год

М. Audemar та інші синтезували нікелевий каталізатор, нанесений на кремнезем, отриманий з філосилікату нікелю, який можна синтезувати шляхом випаровування аміаку (ammonia evaporation - EA), осадженням з використанням Na_2CO_3 (deposition precipitation - DP) й простим просоченням (impregnation - IM) [27]. Каталітичну активність всіх отриманих зразків порівняли у реакції гідратування ксилози у водній фазі до ксиліту і комерційним каталізатором Raney Ni – **таблиця 1.4**.

Всі філосилікатні каталізатори показали високу продуктивність, що є результатом вищої дисперсії нікелю. Пориста структура Ni-DP явно зруйнувалася порівняно з Ni-EA, тому каталізатор Ni-DP демонструє дещо низьку активність через обмеження масопередачі. Вищу конверсію ксилози спостерігали на зразках Ni-EA (при завантаженнях 0,1 та 0,3 г каталізатора). Високу селективність за ксилітом (приблизно 99 %) також було отримано на каталізаторі, синтезованому осадженням з використанням Na_2CO_3 як осаджувача. Крім того, було продемонстровано виняткову стабільність всіх отриманих каталізаторів.

Таблиця 1.4 – Порівняння каталітичної ефективності Ni каталізаторів у перетворенні ксилози до ксиліту при 100°C і тиску водню 20 бар. Час реакції 2 год

Каталізатор	Конверсія (%)	Селективність (%)	Вихід (%)	TOF
Raney Ni	64	97	62	-
Ni-IM	61	98	60	0.119
Ni-EA-0.3	96	> 99	95	-
Ni-EA-0.1	73	> 99	73	0.086
Ni-DP	68	> 99	68	0.086

Також у 2020 році J. Musci та інші повідомляють про поглиблене дослідження активності та селективності Ru каталізаторів, нанесених на різні матеріали, гамма-оксид алюмінію (A), цирконій (Z), цирконій-глинозем (Z-A), фосфатований цирконій (ZP) і фосфатований цирконій-глинозем (ZP-A) [28]. Продуктивність каталізатора оцінювали за відносно м'яких умов реакції (90 °C, тиск H₂ 12,5 бар та вода як розчинник) у реакції гідрування ксилози – **таблиця 1.5**.

Таблиця 1.5 – Порівняння каталітичної ефективності ксилози до ксиліту на каталізаторі Ni при 100°C і тиску водню 20 бар. Час реакції 2 год

Зразки	Конверсія (%)	Селективність (%)	Початкова швидкість (ммоль·г ⁻¹ ·хв ⁻¹)	TOF (хв ⁻¹)
Ru/A	43	95.6	0.65	2.00
Ru/Z	22	90.7	0.33	-
Ru/Z-A	57	93.4	0.87	1.36
Ru/ZP	58	98.5	0.51	1.96
Ru/ZP-A	99	97.5	1.98	6.60

Було продемонстровано, що каталітична активність сильно корелює з розміром металевих частинок і природою носія. Серед зразків, вивчених у

цій роботі, каталізатор Ru/ZP-A мав найкращу продуктивність як для гідрування глюкози, так і для ксилози через комбінацію фактів: малий розмір частинок (3,08 нм), висока експозиція металевих частинок на поверхні (згідно XPS) і розлад поверхні через додавання фосфору, який посилює потік водню під час реакції.

У 2021 році було опубліковано одразу декілька статей про нанесені нікелеві частинки на різні носії. Achraf Sadier та інші досліджували переваги нанесення Ni за допомогою відновленого Fe в легованих наночастинках Ni-Fe для гідрування ксилози у водній фазі шляхом порівняння двох каталізаторів на основі SiO₂, отриманих осадженням із сечовиною [29], які демонструють однакові характеристики розміру частинок – **рисунок 1.6**.

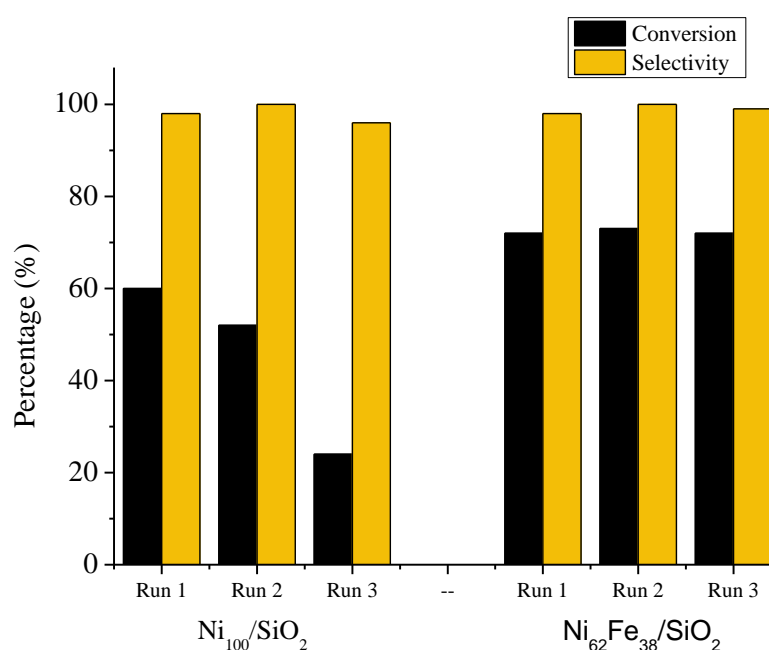


Рисунок 1.6 – Порівняння каталізаторів Ni₁₀₀/SiO₂ та Ni₆₂Fe₃₈/SiO₂ щодо конверсії ксилози та селективності за ксилітолом при 80°C і тиску водню 20 бар. Час реакції 1,5 год

Незалежно від умов реакції та каталізатора, єдиним виявленим продуктом був ксиліт із селективністю та балансом вуглецю вище 98 %. При температурі 80°C каталізатор Ni-Fe виявився більш активним, ніж його аналог Ni. Каталізатор Ni-Fe також показав вищу стабільність своїх

каталітичних властивостей порівняно з монометалічним каталізатором Ni, який продемонстрував зниження каталітичної активності при послідовних тестах, пов'язане з вираженим перетворенням у гідратовану Ni^{2+} -філосилікатну фазу в умовах реакції.

Sho Yamaguchi та інші у своїй роботі досягли високоефективного та селективного гідрування D-ксилози до D-ксиліту у воді на каталізаторі з наночастинок фосфіду нікелю (Ni_2P), нанесеного на гідротальцит (НТ: $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$) [30]. Окрім того, була перевірена каталітична активність інших зразків, синтезованих шляхом нанесення частинок Ni_2P на різні носії – **таблиця 1.6**.

Таблиця 1.6 – Порівняння конверсії ксилози та виходу ксиліту на різних каталізаторах при $100^\circ C$ і тиску водню 20 бар. Час реакції 2 год

Зразки	Конверсія (%)	Вихід ксиліту (%)	Зразки	Конверсія (%)	Вихід ксиліту (%)
Ni_2P/HT	> 99	> 99	Ni_2P/TiO_2	3	2
Ni_2P	< 1	< 1	Ni_2P/SiO_2	1	1
НТ	37	< 1	Co_2P/HT	49	4
Ni_2P/Al_2O_3	> 99	94	Ni/НТ	69	3
Ni_2P/MgO	> 99	47	Ni/НТ _{Red}	92	2
Ni_2P/ZrO_2	96	38			

Цікаво, що хоча ні нано- Ni_2P , ні НТ не функціонували як каталізатори, комбінація нано- Ni_2P/HT продемонструвала каталітичну дію в гідруванні D-ксилози з точки зору її активності та стабільності. Висока активність нано- Ni_2P/HT (> 99%) також була продемонстрована при гідруванні D-ксилози лише під тиском 1 бар H_2 або при кімнатній температурі.

Вчені федерального університету Пернамбуку у тому ж році використали гетерогенні каталізатори на основі Ni та Ru у реакціях кислотного гідролізу та гідрування ксилози [31]. Було виявлено, що

екстракція лігніну з біомаси H_2SO_4 2,5% призвела до виходу ксилози, що перевищує 99% від загального вмісту, що міститься в ній. Отриманий водний розчин екстрагованої ксилози був гідрований з використанням каталізатора Ni–Ru/C, складеного з Ni 10,0 % та Ru 1,0 % –

рисунок 1.7.

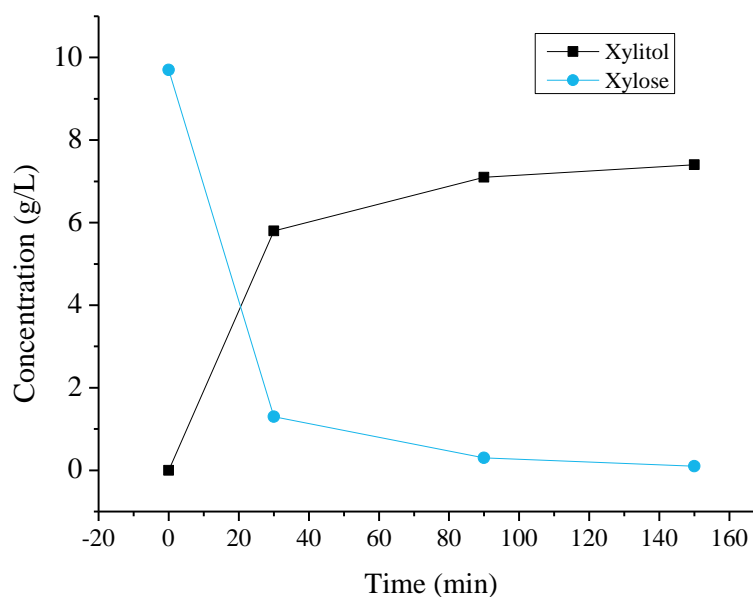


Рисунок 1.7 – Кінетична зміна концентрації ксилози та ксиліту під час гідрування кислотних гідролізатів біомаси при 100°C і тиску водню 50 бар

Для процесу гідрування ксилози перетворення ксилози та селективність за ксилітом становили близько 90 % після 1 години реакції. Кінетичні зміни оцінювали за допомогою математичної моделі в термінах робочого часу та температури, забезпечуючи значення енергії активації гідрування порядку $40,76 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

У роботі 2022 року провели реакцію каталітичного гідрування в нетрадиційному середовищі, використовуючи холінхлорид, нетоксичну природну органічну сполуку, яка може утворювати глибокий евтектичний розчинник з ксилозою [32]. Як гетерогенний каталізатор були використані біметалічні наночастинки Ni_3Fe_1 , як економічно ефективний сплав на основі перехідних металів. За оптимізованих умов реакції (110°C , 3 години та 30

бар Н₂) висококонцентрована подача ксилози (76 мас.%) була перетворена на 80% ксиліту, демонструючи переваги використання холінхлориду.

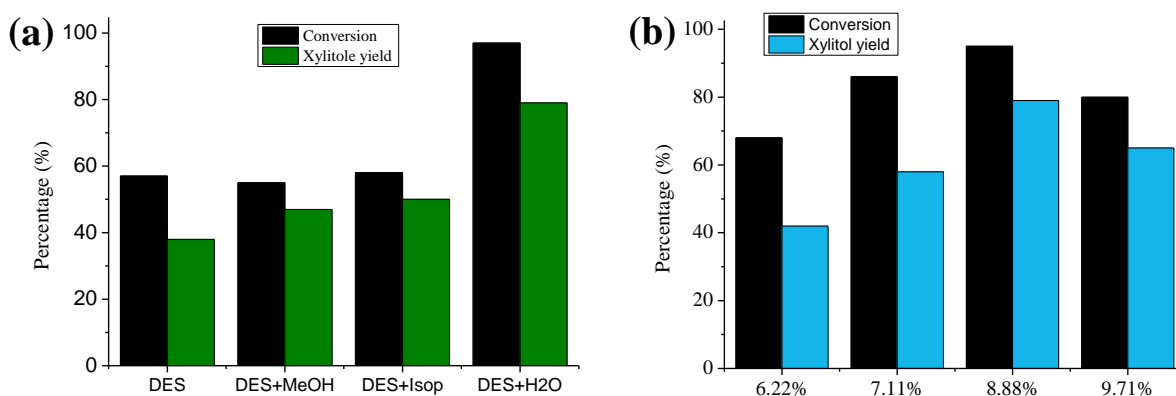


Рисунок 1.8 – Порівняння каталізаторів у різних середовищах (a) та з різним співвідношенням концентрації/маси (b) щодо конверсії ксилози та виходу ксилітолу при 110°C і тиску водню 30 бар. Час реакції 3 год

Загалом каталітична активність та селективність за продуктом в середовищі DES з підтримкою субстрату є відносно високими – **рисунок 1.8**. Мікроскопічне та термічне дослідження перероблених Ni₃Fe₁ показало адсорбовані на поверхні органічні речовини (імовірно, хлорид холіну, компонент DES), які блокують активні центри і таким чином безпосередньо впливають на активність у тесті на рециклінг.

Таким чином, було продемонстровано, що у реакції гідрування ксилози у ксиліт використовуються каталізатори на основі Ni, Ru та Pt. Частинки нікелю наносять на різні носії для збільшення стійкості утвореного катализатора та покращення селективності за ксилітом, у той час у статтях про рутеній та платину роблять акцент на зменшення вмісту відповідних металів у зразках зі збереженням каталітичної активності та виходу цільових продуктів. Також було визначено, що на конверсію ксилози та селективність за ксилітом впливають умови реакції (температура, тиск Н₂, розчинник), розмір та дисперсія частинок металу, концентрація кислотних та основних центрів катализатора, його питома поверхня та розмір пор.

1.2 Використання мезопористих молекулярних сит для нанесення різних металів у реакціях біопереробки цукрів

Дуже перспективним виглядає дослідження різних мезопористих силікатних матеріалів у реакціях переробки біомаси [33]. Такі каталізатори характеризуються впорядкованими стабільними структурами, розвиненою поверхнею з різними типами пор, кислотними центрами, що в сукупності дає змогу як підвищити конверсію відповідної біомаси, так і спрямувати реакції у певному напрямку для досягнення кращої селективності за цільовими продуктами.

У багатьох статтях вже описане широке використання мезопористих матеріалів у реакціях ізомеризації, дегідратації, гідрування, гідролізу, а також у каскадних реакціях [34]. Так у 2017 році були використані мезопористі кремнеземні каталізатори для гідролізу справжніх арабіноксиланів, отриманих із пшеничних висівок [35]. У цій роботі високий вихід гідролізу арабіноксиланів у відповідні мономери (94 і 96% для ксилози та арабінози відповідно) досягався при 180°C через 15 хв при кількості 4,8 г $\text{RuCl}_3/\text{Al-MCM-48}$ на 1 г вихідного вуглецю в геміцелюлозах.

У 2019 році було опубліковано роботу про дослідження Al-вмісного SBA-15 у реакції перетворення пентозних цукрів з високою селективністю до фурфурилового спирту (90–95%), яка залежала від концентрації Al у кремнеземному каркасі [36]. Було виявлено, що кислотні центри Бренстеда, утворені введенням Al у кремнеземний каркас SBA-15, активні в реакції дегідратації пентози, тоді як кислотні центри Льюїса сприяють перенесенню гідрування адсорбованого проміжного фурфуролу до спирту.

В іншій статті того року R. López-Asensio та інші синтезували мезопористі кремнеземи, доповані Zr, з різними текстурними параметрами [37]. Ці пористі матеріали оцінювали в гідруванні фурфуролу за реакцією Меєрвейна-Понндорфа-Верлея. Каталітичні результати показали, що каталізатор, синтезований в гідротермальних умовах із додаванням агента,

що розширює пори, виявився більш активним і селективним за фурфуроловим спиртом (при конверсії 93% та виході спирту 68%).

У 2021 році було синтезовано мікрomezопористий ZSM-5 з низьким співвідношенням Si/Al з використанням підготовлених наноалюмосилікатів, отриманих із природних твердих речовин, багатих кремнеземом і відходів, таких як силікат і глинозем [38]. Поєднання переваг високої кислотності багатого алюмінієм ZSM-5 і комбінованих властивостей мікрomezопористого цеоліту значно підвищило каталітичні характеристики дегідратації фруктози до гідроксиметилфурфуролу (HMF) з виходом майже 80%.

Широке використання знайшли каталізатори на основі різних перехідних металів на мезопористих силікатних носіях у реакціях гідрування цукрової біомаси. Так у 2012 році вчені провели гідролітичне гідрування геміцелюлози арабіногалактану на MCM-48 і металомодифікованих Ru-MCM-48 [39] – **таблиця 1.7**. Перетворення геміцелюлози полягає в гідролізі арабіногалактану до моносахаридів, l-арабінози та d-галактози з подальшим гідруванням до цукрових спиртів, арабітолу та галактитолу.

Таблиця 1.7 – Порівняння виходу продуктів гідрування геміцелюлози арабіногалактану на різних каталізаторах при 185°C і тиску водню 20 бар.

Каталізатори	Сумарна концентарція кислотних центрів (мкмоль/г)	Вихід арабінози та галактози (%)	Вихід арабітолу та галактитолу (%)
non-cat	-	67	20
MCM-48	122	76	17
Ru-MCM-48	127	44	29

Виходи основних продуктів, тобто цукрів, цукрових спиртів і фурфуролів, змінювалися в залежності від сили кислотних центрів і наявності металу в структурі модифікованого рутенієм каталізатора. Ru-

MCM-48 виявляв високу каталітичну активність, а цукрові спирти отримували селективно з геміцелюлози.

У 2014 році X. Guo та інші нанесли частинки Ru на цеоліт ZSM-5 методом просочення (Ru/ZSM-5-AT) та одноетапним процесом без темплату (Ru/ZSM-5-TF) [40]. Результати показали, що частинки Ru в каталізаторах ZSM-5, отриманих за допомогою останнього підходу, були сильно дисперговані в каркасній структурі ZSM-5, і цей матеріал демонстрував вищу каталітичну ефективність під час гідрування D-глюкози до D-сорбіту, порівнянно до комерційного Ru/ZSM-5-MS – **рисунок 1.9**.

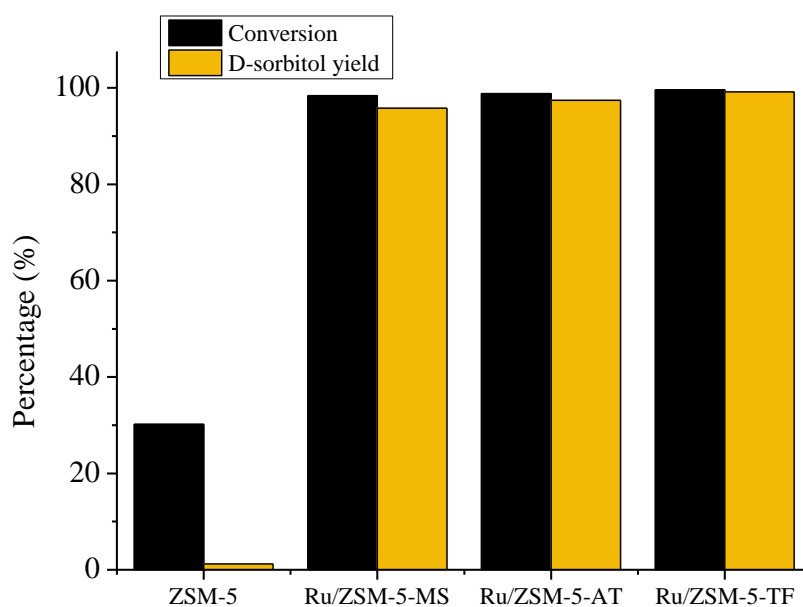


Рисунок 1.9 – Порівняння каталізаторів ZSM-5 щодо конверсії ксилози та виходу D-сорбіту при 120°C і тиску водню 40 бар. Час реакції 2 год

Конверсія D-глюкози становила 99,6% із селективністю за D-сорбітом, яка досягала 99,2%, що перевищує продуктивність каталізаторів Ru/ZSM-5, виготовлених звичайним методом просочення з мікропористими носіями або ZSM-5 без рутенію. Гарна дисперсія Ru, сильна взаємодія між частинками Ru та ZSM-5, а також відповідний поверхневий кислотно-основний баланс Ru/ZSM-5-TF були критичними факторами, що призвели до високої каталітичної активності та стабільності.

У статті 2016 року Xiangping Li та інші представили застосування каталізаторів з благородних і перехідних металів, нанесених на мікропористі молекулярні сита, мезопористі молекулярні сита та пористі молекулярні сита у реакції гідродексигенації (HDO) біомасел, отриманих з лігніну [41]. Автори узагальнили модельні сполуки, активності та шляхи реакції HDO біомасел на різних каталізаторах.

У 2018 році група вчених національної хімічної лабораторії CSIR міста Пашен синтезувала мікро-мезопористі композити із сформованих кристалів цеоліту KLTL та мезофази MCM-41 [42]. Властивості мезопор композитів KLTL-MCM-41 залежали від мольного співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Каталітичну активність синтезованих мікроезопористих зразків досліджено у гідруванні ксилози до цукрових спиртів – **таблиця 1.8**.

Таблиця 1.8 – Порівняння різних каталізаторів щодо конверсії ксилози та виходу гліколів, площі поверхні та об'єму пор, а також основності при 60°C і тиску водню 16 бар. Час реакції 4 год

Зразки	Конверсія (%)	Вихід гліколів (%)	Площа поверхні ($\text{m}^2/\text{г}$)	Об'єм пор ($\text{cm}^3/\text{г}$)	Основність (ммоль/г)
Pt/ γ - Al_2O_3	5.3	4.1	-	-	-
20-ММС	15.7	11.9	747	0.55	0.016
15-ММС	16.6	14.8	556	0.49	0.028
10-ММС	19.5	16.0	503	0.41	0.033
8-ММС	26.1	22.6	486	0.38	0.046

Загальна підвищена активність мікроезопористого композиту KLTL-MCM-41 пояснюється кумулятивним ефектом, а саме вищою основністю мікроезопористого композиту KLTL-MCM-41 й сприятливою дифузією форми відкритого ланцюга ксилози через цеолітні канали KLTL.

У 2020 році було опубліковано одразу декілька статей, де описана реакція селективного гідрування цукрів у сорбіт на різних катализаторах на основі мезопористих матеріалів. Так W. Anutrasakdaa та інші повідомили про синтез мезопористих нанокатализаторів на основі фосфіду нікелю на основі SBA-15 та Al-SBA-15 та дослідили їх біфункціональні властивості у реакції перетворення целобіози в сорбіт [43] – **рисунок 1.10**.

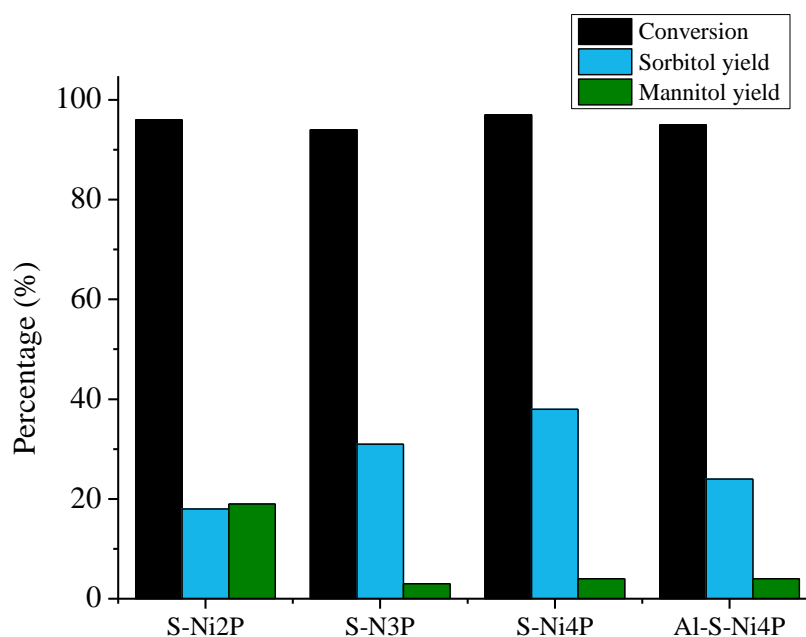


Рисунок 1.10 – Порівняння катализаторів S-Ni_xP щодо конверсії целобіози та виходу спиртів при 150°C і тиску водню 40 бар. Час реакції 3 год

Було встановлено, що ефективність катализаторів для виробництва цільового сорбіту з целобіози в першу чергу пояснюється різницею в присутності фаз фосфіду нікелю в катализаторах. Ефективність можна ранжувати в такому порядку: Ni₂P > Ni₁₂P₅ > Ni₃P. Крім того, було встановлено, що температура реакції є основним фактором, що впливає на ефективність етапу гідрування для перетворення целобіози на сорбіт. Зокрема, вихід сорбіту різко збільшився (з 3,4% до 80,8%), коли температуру реакції підвищили зі 120 °C до 180 °C, тоді як додаткове утворення небажаних продуктів було незначним.

В іншій роботі того року автори нанесли наночастинки рутенію на сажу та покрили зразки мезопористими захисними шарами кремнезему з різними текстурними властивостями [44]. Отримані каталізатори Ru/CB-SiO₂ були успішно випробувані в гідруванні глюкози в сорбіт. Разом з цим був досліджений вплив на швидкість реакції ключових параметрів, таких як розмір пор захисного шару та природа розчинника – **таблиця 1.9**.

Таблиця 1.9 – Порівняння Ru/CB щодо конверсії глюкози, активності та селективності за сорбітом, при 150°C і тиску водню 30 бар. Час реакції 2 год

Каталізатор	Розчинник	Конверсія (%)	Активність (%/мг)	Селективність (%)
Blank	H ₂ O	21	/	2
Ru/CB	H ₂ O	16	/	7
Ru/CB-SiO ₂ (C)	H ₂ O	43	47	67
Blank	EtOH/ H ₂ O	26	/	1
Ru/CB	EtOH/ H ₂ O	92	100	74
Ru/CB-SiO ₂ (C)	EtOH/ H ₂ O	69	94	4
Ru/CB-SiO ₂ (P)	EtOH/ H ₂ O	43	82	58

Аналіз зразків методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії довів, що гідротермальна стабільність була значно покращена в етанольному розчині з низьким вмістом води (втрата кремнезему: 99% у воді та 32% в етанольному розчині). У цій роботі також було підкреслено сильний вплив розмірів пор шару кремнезему на селективність реакції (зміщення від 4% до 68% шляхом збільшення розмірів пор від 3,4 до 5 нм).

У третій статті був розроблений упорядкований мезопористий аморфний каталізатор із нанодротяного сплаву Ni-P шляхом проведення безелектричного осадження Ni-P у каналах області вибірково функціоналізованого мезопористого SiO₂, а потім використаний шаблон був

видалений водним розчином лугу [45]. Отриманий Ni-P-m використовувався як каталізатор для гідрування цукрів до сорбітолу, також провели порівняльну характеристику з аморфним сплавом Ni-P-s, з Ni на мезопористих нановолокнах Ni-m та комерційним Raney Ni – **рисунок 1.11**.

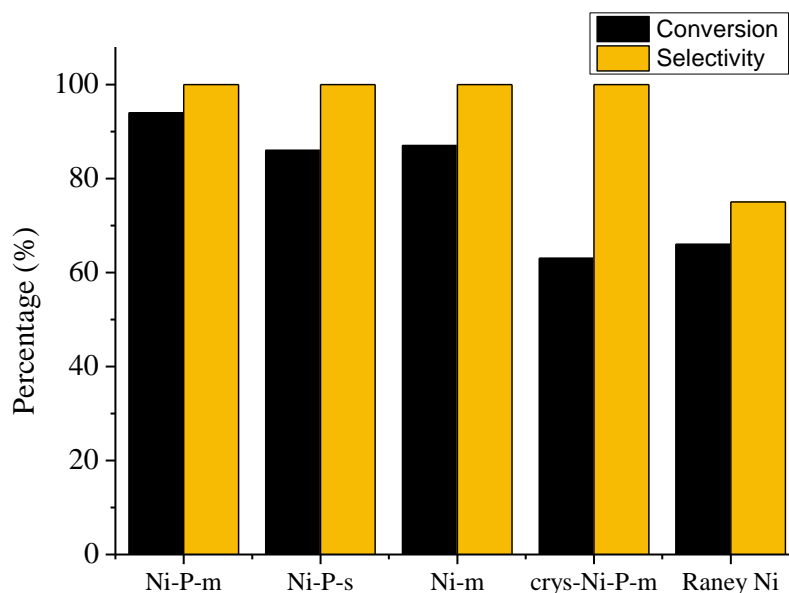


Рисунок 1.11 – Порівняння каталізаторів Ni-P щодо конверсії мальтози та селективності до сорбіту при 100°C і тиску водню 40 бар. Час реакції 4 год

Отримані зразки продемонстрували високу каталітичну дію (97% конверсії глюкози, 94% конверсії мальтози), в той час як комерційний каталізатор Raney Ni давав тільки 76% конверсії глюкози та 66% конверсії мальтози. Згідно з порівняльними дослідженнями, підвищену каталітичну ефективність можна віднести до інтеграції властивостей аморфного сплаву та характеристик мезопористого матеріалу. Ця робота розширює конфігурацію аморфних сплавів і підкреслює важливу роль мезопористих матеріалів у гетерогенному каталізі.

Таким чином, мезопористі силікатні матеріали вже продемонстрували перспективні властивості у різних реакціях переробки біомаси, а також гарне поєднання з різними благородними та перехідними металами у ряді реакцій, що робить дуже цікавим використання таких каталізаторів в інших промислово важливих реакціях, таких як перетворення ксилози на ксиліт.

Розділ 2. Обговорення результатів

2.1 Фазовий склад та морфологія синтезованих Ru каталізаторів

Згідно з аналізом отриманих нанесених зразків методом РФА (**рисунок 2.1**), осадження рутенію на ММС не призводить до зменшення просторової впорядкованості вихідних носіїв, оскільки дифрактограми в малокутовій області зберігають відповідні рефлекси, характерні для кремнеземних MCM-41, SBA-15 та їх алюмосилікатних аналогів (**рисунок 2.1ab**). Зокрема, зазначені нанесені матеріали, будучи високовпорядкованими мезоструктурами, зберігають інтенсивність та розділення малокутових рефлексів, властивих вихідним носіям. У разі носія MCF відповідні дифрактограми залишалися подібними, хоча видимий малокутовий сигнал не спостерігається ні для початкового Al-MCF, ні для нанесеного зразка Ru (**рисунок 2.1c**). З огляду на слабковиражений малокутовий сигнал на дифрактограмі відповідного кремнезему MCF [46], могло виникнути деяке розупорядкування мезокомірчастої структури, викликане включенням Al. Широкі рефлекси в діапазоні 2θ при $20 - 25^\circ$ (**рисунок 2.1d**) зумовлені аморфною природою вихідних носіїв, тоді як осаджені частинки Ru дають різний внесок у досліджувані каталізатори. Зокрема, найбільш інтенсивні рефлекси Ru [47] спостерігалися для каталізаторів, нанесених на кремнезем MCM-41 і SBA-15, тоді як дифрактограми відповідних матеріалів на алюмосилікатних носіях не містять сигналів, що відповідають металевій фазі Ru, що свідчить про високу дисперсність металу.

ПЕМ-зображення показали (**рисунок 2.2**) рівномірний розподіл наночастинок Ru в отриманих зразках. Каталізатори Ru/AlSi-SBA-15, Ru/Al-MCM-41 і Ru/Al-MCF містять найнижчий середній розмір наночастинок Ru (приблизно 2 нм, **таблиця 2.1**) і найвищу дисперсність металу (приблизно 50 %) серед синтезованих матеріалів і відповідно близьку каталітичну активність. Ru/Si-MCM-41, Ru/Si-SBA-15 і Ru/C містять значно більші наночастинок Ru (4 – 5 нм) і меншу дисперсність металу (приблизно 20 %).

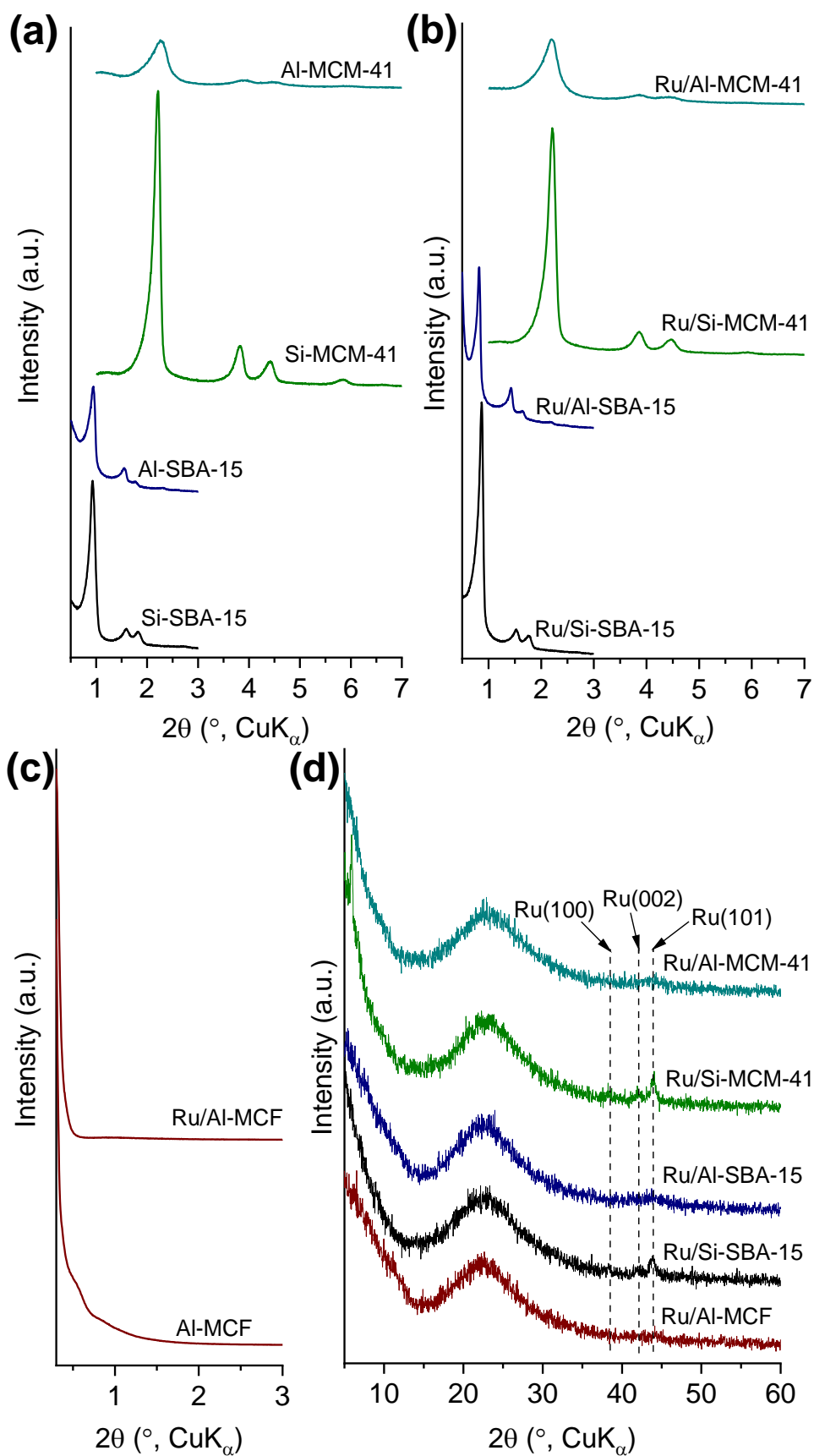


Рисунок 2.1 – Дифрактограми вихідних носіїв та нанесених Ru каталізаторів у малокутовій (а-с) та середньокутовій (d) областях

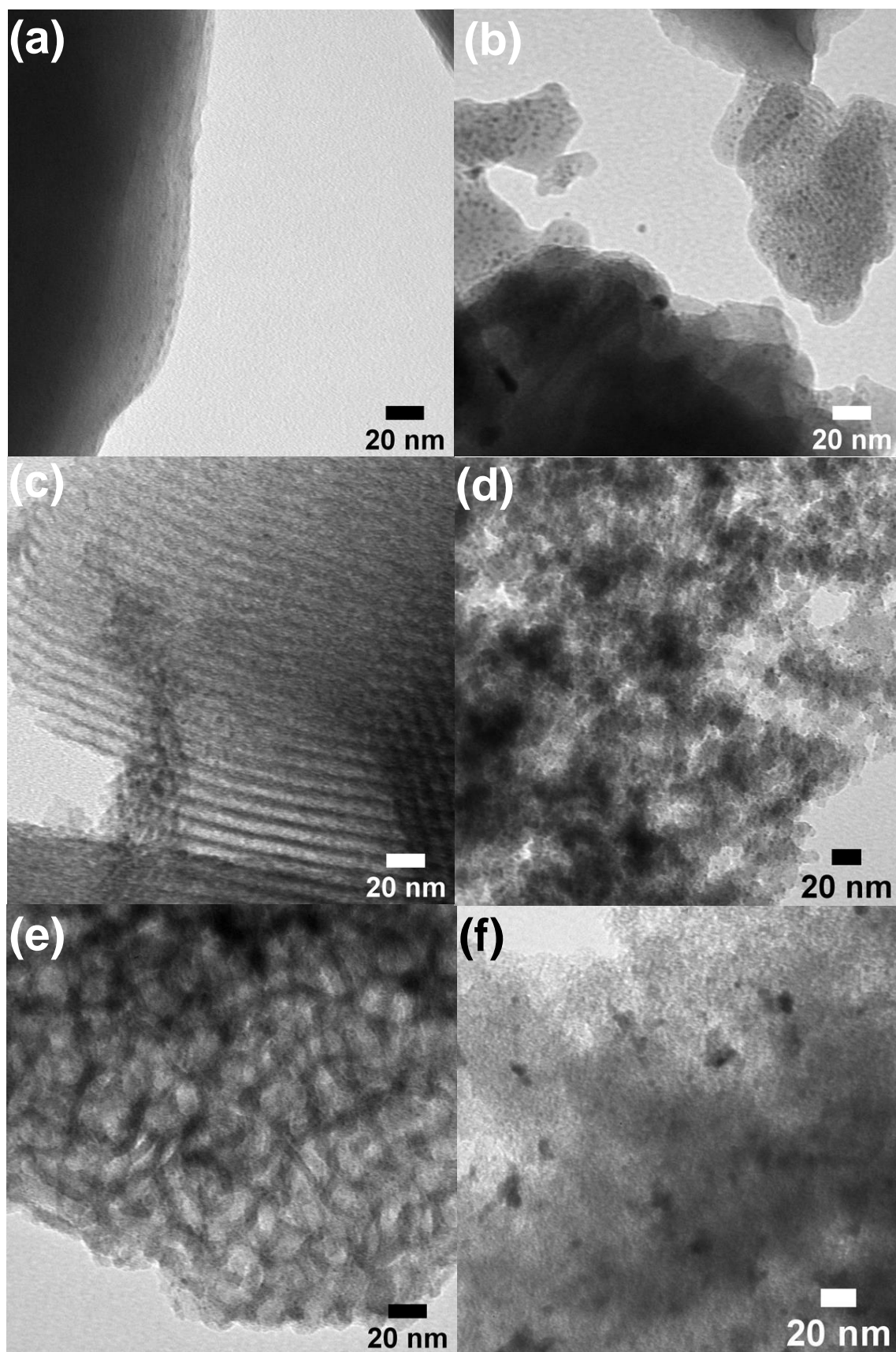
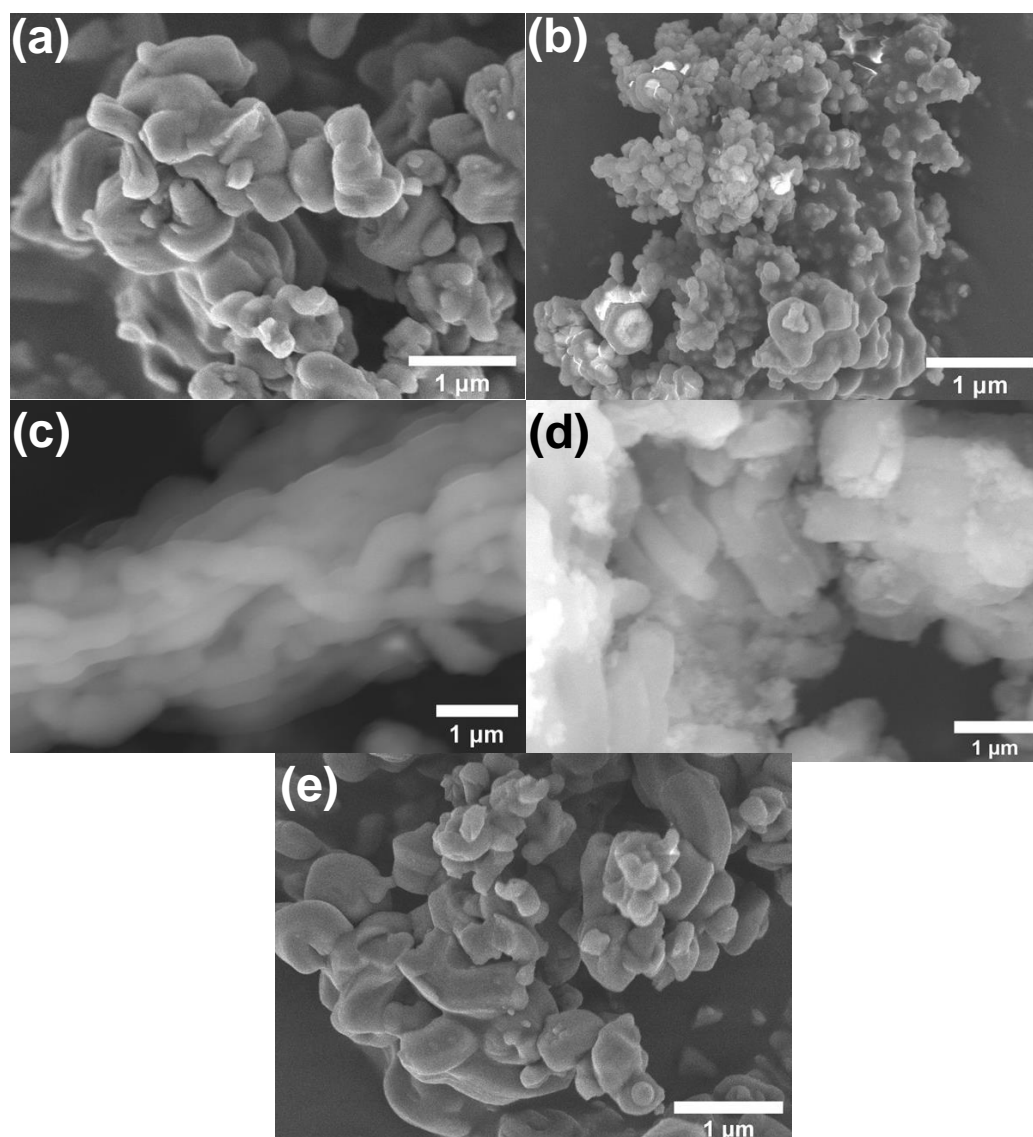


Рисунок 2.2 – ПЕМ зображення Ru/Si-MCM-41 (a), Ru/Al-MCM-41 (b), Ru/Si-SBA-15 (c), Ru/Al-SBA-15 (d), Ru/Al-MCF (e), Ru/C (f)

Згідно з даними СЕМ Ru-вмісні кремнеземи MCM-41, SBA-15 та алюмосилікати SBA-15, MCF складаються з мотузкоподібних частинок розміром 1,0 – 1,5 мкм (рисуюнок 2.3), а алюмосилікат MCM-41 має агломеровані сферичні частинки розміром 0,1 – 0,2 мкм. Синтезовані матеріали мають вміст Ru в діапазоні 2 – 4 мас.%, за винятком Ru/SiMCM-41 із вмістом 1,2 мас.% (таблиця 2.1). Нижчий вміст Ru у силікатних матеріалах порівняно зі зразками на алюмосилікатних носіях, очевидно, пов'язаний із слабшою взаємодією метал-носій для каталізаторів на основі Si та її посиленням у разі присутності Al через утворення кислотних центрів.



Рисуюнок 2.3 – СЕМ зображення прожарених зразків Ru/Si-MCM-41 (a), Ru/Al-MCM-41 (b), Ru/Si-SBA-15 (c), Ru/Al-SBA-15 (d), Ru/Al-MCF (e).

Таблиця 2.1 – Вміст Ru, розмір частинок, дисперсність і TOF для досліджуваних матеріалів

Каталізатор	w_{Ru}^a (мас.%)	d_{Ru}^b (нм)	D^c	r_0 (моль·гRu ⁻¹ ·хв ⁻¹) ^d	TOF ₀ (хв ⁻¹)
Ru/Si-MCM-41	1.2	4.8±1.4	0.27	0.029	10.86
Ru/Al-MCM-41	2.9	1.9±1.1	0.68	0.047	6.99
Ru/Si-SBA-15	2.2	3.8±1.3	0.34	0.028	8.32
Ru/Al-SBA-15	3.1	2.3±0.7	0.56	0.039	7.04
Ru/Al-MCF	3.6	2.0±0.9	0.64	0.037	5.84
Ru/C	5.9	4.7±1.5	0.27	0.054	20.21

^a Вміст Ru, за ICP-OES; ^b Середній розмір наночастинок Ru за результатами ПЕМ; ^c Дисперсність; ^d Визначено за допомогою нелінійної регресії; ^e Початкова частота оборотів.

2.2 Текстульні характеристики синтезованих зразків

Рисунок 2.4 демонструє ізотерми ад(де)сорбції азоту та розподіл розмірів пор каталізаторів, а їхні текстульні властивості - **таблиця 2.2**. Ru/Si-MCM-41 та Ru/Al-MCM-41 характеризуються ізотермами IV типу з точкою перегину, розташованою біля значення відносного тиску 0,3, і невеликою петлею гістерезису. Ці особливості характерні для матеріалів з регулярною мезопористою структурою типу MCM-41 [1]. Ru/Si-SBA-15, Ru/Al-SBA-15 і Ru/Al-MCF мають ізотерму IV типу з точками перегину, близькими до відносного тиску 0,6 – 0,8, і добре вираженими петлями гістерезису типу H₂(а), що часто спостерігається в мезопористих впорядкованих кремнеземних матеріалах після гідротермальної обробки та в мезопористих кремнеземних пінах [48]. Ru/C дає ізотерму типу I, характерну для мікропористих матеріалів, таких як активоване вугілля [48]. Пориста структура цього матеріалу також містить щілиноподібні мезопори (петля H₄ при $p/p_0 > 0,4$ на ізотермі).

Розподіл пор за розміром (**рисунок 2.4b**) також показує, що синтезовані матеріали мають переважно мезопористу природу (3,8 – 31,1 нм), тоді як комерційний каталізатор на основі вуглецю має як мікропори (0,59 нм), так і мезопори з широким розподілом розмірів. Мікропори Ru/Si-SBA-15, Ru/Al-SBA-15 і Ru/Al-MCF утворюються в результаті видалення гідрофільних поліетиленоксидних ланок Pluronic P-123, що містяться в стінках синтезованих ММС. Ru/Si-MCM-41 і Ru/Al-MCM-41 мають відносно вузькі мезопори (приблизно 4 нм, **таблиця 2.2**) і добре розвинену поверхню мезопор ($S_{\text{meso}} = 595 - 640 \text{ м}^2/\text{г}$). Ru/Si-SBA-15, Ru/Al-SBA-15 і Ru/Al-MCF мають більші мезопори (10 – 30 нм) і об'єм мезопор (до $1,08 \text{ см}^3/\text{г}$), але меншу питому поверхню мезопор. Крім того, текстурні властивості Ru/Al-MCM-41 після реакції та подальшої регенерації істотно не змінилися. Таким чином, блокування пор або зменшення питомої поверхні можна відкинути як потенційне пояснення деякого зниження каталітичної активності.

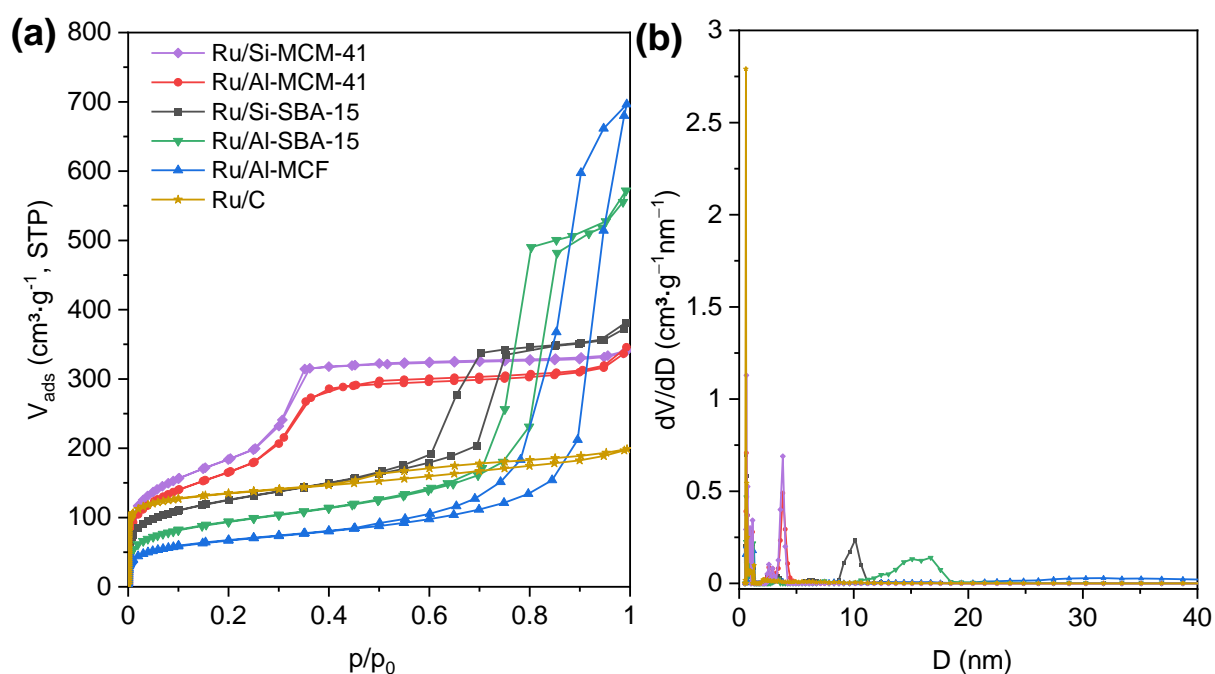


Рисунок 2.4 – Ізотерми адсорбції–десорбції азоту при $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) та криві розподілу пор за розмірами (б) для нанесених на ММС наночастинок Ru та комерційного Ru/C

Таблиця 2.2 – Характеристики пористої структури зразків, визначені за ізотермами адсорбції–десорбції азоту ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Зразок	$V_{\text{micro}}^{\text{a}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{meso}}^{\text{c}}$ (нм)	$S_{\text{meso}}^{\text{d}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{BET}}^{\text{e}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Ru/Si-MCM-41	–	0.59	3.8	640	665
Ru/Al-MCM-41	–	0.59	3.8	595	600
Ru/Si-SBA-15	0.05	0.54	10.1	340	435
Ru/Al-SBA-15	0.03	0.89	15.8	270	330
Ru/Al-MCF	0.02	1.08	31.1	185	230
Ru/C	0.13	0.15	– ^f	170	445

^a V_{micro} , об'єм мікропор; ^b V_{meso} , об'єм мезопор; ^c D_{meso} , діаметр мезопор; ^d S_{meso} , питома поверхня мезопор; ^e S_{BET} , загальна питома поверхня; ^fрозподіл мезопор за розмірами без максимуму.

2.3 Мольне співвідношення Si/Al у зразках та їх кислотні властивості

Мольні відношення Si/Al в отриманих ММС і відповідних Ru-вмісних матеріалах близькі (52 – 73, **таблиця 2.3**), за винятком Al-MCF (39). Кислотні властивості алюмосилікатів досліджували методом адсорбції піридину з ІЧ-спектроскопічним контролем. Серед досліджених каталізаторів Al-MCM-41 та Ru/Al-MCM-41 мають найвищі концентрації кислотних центрів Бренстеда та Льюїса (**таблиця 2.3**). Можна припустити, що у випадку звичайного гідротермального синтезу в лужних умовах більша частка Al бере участь в утворенні кислотних центрів, ніж у випадку постсинтетичного методу регулювання pH [4] для Al-SBA-15 і Al-MCF. Для синтезованих каталізаторів відношення кислотних центрів Бренстеда до Льюїса становить 0,36 – 0,62. Збільшення концентрації кислотних центрів Бренстеда та Льюїса в матеріалах після нанесення Ru може бути пов'язане з утворенням RuOH_x [49] та RuO_x [50] відповідно на поверхні наночастинок

Ru. Каталізатори мають переважно кислотні центри Бренстеда із середньою силою, оскільки піридин майже повністю десорбується після вакуумування при 350°C. Збільшення концентрації кислотних центрів для вихідних алюмосилікатів (таблиця 2.3) призводить до зменшення розміру наночастинок Ru та відповідного покращення дисперсності металу.

Таблиця 2.3 – Мольне відношення Si/Al у каталізаторах та їх кислотність, оцінена методом FTIR піридину

Зразок	Si/Al	C_B^a (мкмоль·г ⁻¹)	C_L^b (мкмоль·г ⁻¹)	C_Σ^c (мкмоль·г ⁻¹)	BAS/LAS ^d
Al-MCM-41	52	42	68	110	0.62
Ru/Al-MCM-41	54	44	76	120	0.58
Al-SBA-15	65	17	37	54	0.46
Ru/Al-SBA-15	73	22	62	84	0.36
Al-MCF	39	12	22	34	0.57
Ru/Al-MCF	68	24	43	67	0.55

^a Концентрація кислотних центрів Бренстеда; ^b Концентрація кислотних центрів Льюїса; ^c Загальна концентрація кислотних центрів; ^d Відношення кислотних центрів Бренстеда до Льюїса.

2.4 Особливості хімічної природи рутенію в отриманих зразках

Для порівняння ступеня окиснення Ru та його взаємодії між вуглецевими та силікатними/алюмосилікатними носіями записано криві температурно-програмованого відновлення (ТРВ) воднем для вибраних свіжих (невідновлених) каталізаторів, а саме Ru/C, Ru/Si-MCM-41 і Ru/Al-MCM-41 (рисунк 2.5). Відповідні криві ТРВ для Ru/Si-MCM-41 і Ru/Al-MCM-41 мають основні піки при нижчих температурах (106 і 127°C відповідно) порівняно з каталізатором, нанесеним на вуглець (210 – 220°C). Нижчі температури відновлення для Ru каталізаторів на основі діоксиду кремнію та алюмосилікатів можуть вказувати на слабшу взаємодію між

наночастинками металу та носієм та/або більшу доступність прекурсора [51]. Широкий інтенсивний пік при прибл. 500°C для Ru/C є результатом метанування вуглецевого носія [52]. Слабші взаємодії в каталізаторах на основі Ru/кремнезему та алюмосилікатів можуть пояснити сильнішу тенденцію до вимивання металу під час реакції порівняно з Ru/C [10].

Вища інтенсивність піка для Ru/Al-MCM-41 порівняно з Ru/Si-MCM-41, що приводить до значно більшого поглинання водню, пов'язана з більшим вмістом Ru у першому каталізаторі (таблиця 2.1). Менша інтенсивність відповідного піку для каталізатора Ru/C, очевидно, зумовлена більшим розміром утворених частинок металу.

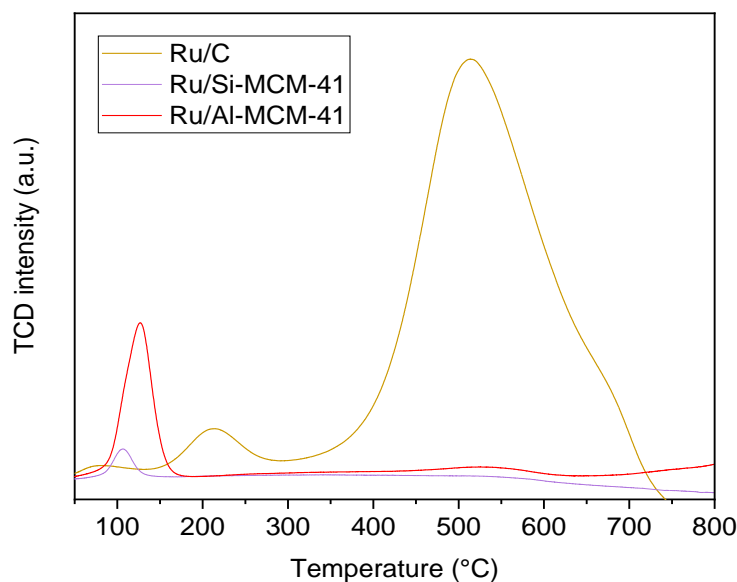


Рисунок 2.5 – Профілі ТРВ свіжих каталізаторів Ru/C, Ru/Si-MCM-41 та Ru/Al-MCM-41

Нижче наведено РФЕ спектри для каталізаторів Ru/C і Ru/Al-MCM-41 як свіжих, так і після 4 год реакції (90°C і тиск водню 40 бар) – **рисунок 2.6**. Спектр Ru/Al-MCM-41 свідчить про те, що Ru присутній у кількох ступенях окиснення. Зменшення відносної частки Ru⁰ спостерігається для Ru/Al-MCM-41 після реакції. Навпаки, Ru/C продемонстрував зниження ступеня окиснення Ru після його використання в реакції.

Присутність Ru у нижчому ступені окиснення на каталізаторі Ru/C може пояснити його вищу активність у гідруванні ксилози, а відновлення частинок Ru під час реакції може бути причиною підвищення активності, коли Ru/C використовується для гідрування у водній фазі [53-55]. Тим не менш, інтерпретація смуги Ru 3d є складною через перекривання піку C-C з піками частинок Ru та той факт, що зразки перед аналізом витримували на повітрі.

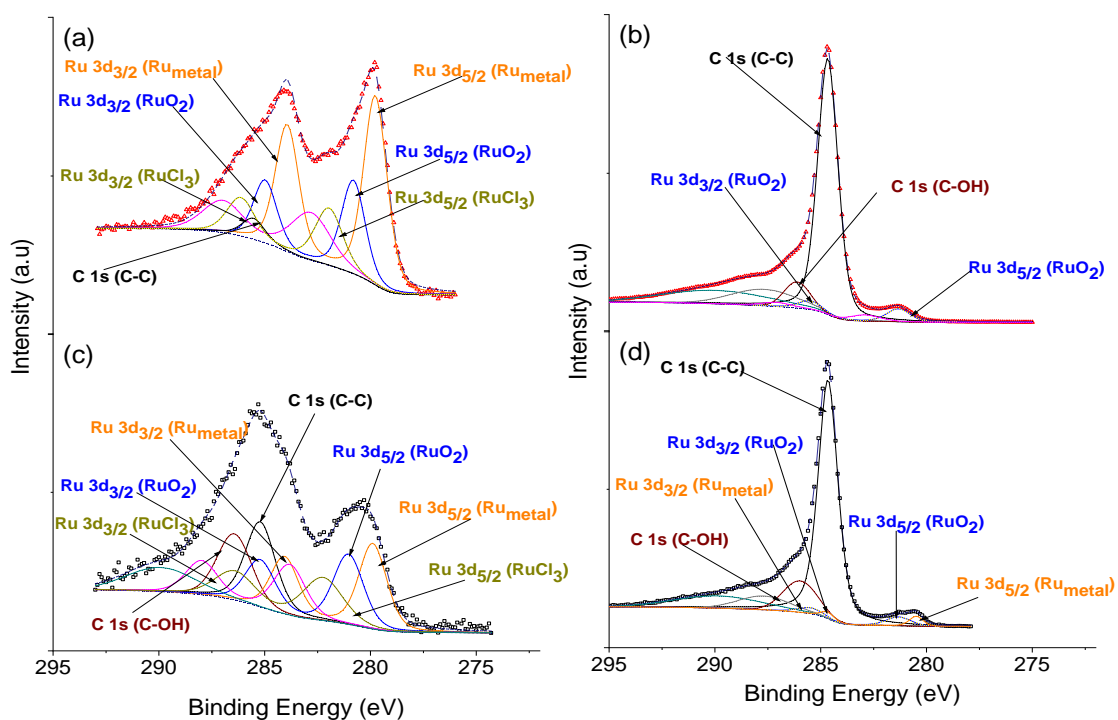


Рисунок 2.6 – РФЕС Ru 3d для (a) Ru/Al-MCM-41 (свіжий), (b) Ru/C (свіжий), (c) Ru/Al-MCM-41 (після реакції) та (d) Ru/C (після реакції)

2.5 Тестування каталітичної активності зразків

Рисунок 2.7 демонструє порівняння з точки зору конверсії, селективності та виходу ксилітолу при 90°C і тиску водню 40 бар за час реакції 4 год. Як і очікувалося, навіть при отриманих високих конверсіях, між 80-99%, досягаються відмінні значення селективності за ксилітолом, між 93-99% для всіх каталізаторів. Цей результат узгоджується з відомою здатністю рутенію вибірково гідрувати вуглеводи у водному середовищі [8].

Арабітол і еритритол виявлено як незначні побічні продукти за допомогою ВЕРХ. Арабітол утворився в результаті ізомеризації ксилози з подальшим гідруванням, тоді як еритритол утворився шляхом ретроальдольної конденсації та гідрування.

Початкову частоту оборотів (TOF_0) для гідрування ксилози розраховували з використанням початкових швидкостей реакції та значень дисперсності рутенію (таблиця 2.1). Не спостерігалось чітких тенденцій щодо структурної чутливості (розміру наночастинок), що суперечить попереднім спостереженням щодо гідрування цукрів з використанням Ru/C каталізаторів [56,57]. З іншого боку, каталізатор Ru/C продемонстрував значно вище значення TOF, ніж інші каталізатори, що може бути пов'язано зі ступенем окиснення Ru на вуглецевому носії (як виявлено за допомогою РФЕС). Навпаки, питома активність (початкова швидкість на грам Ru) зменшується зі збільшенням середнього розміру Ru для силікатних та алюмосилікатних каталізаторів.

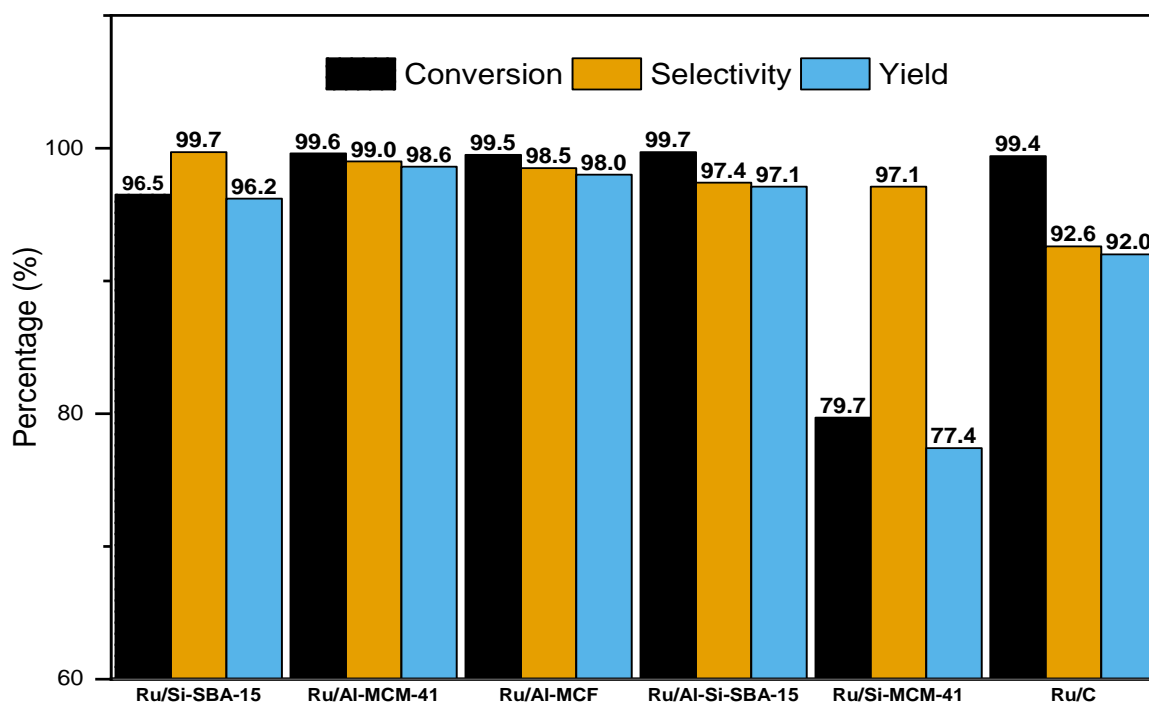


Рисунок 2.7 – Порівняння каталізаторів щодо конверсії, селективності та виходу ксилітолу з ксилози при 90°C і тиску водню 40 бар. Час реакції 4

Усі каталізатори на алюмосилікатних носіях забезпечують вищі швидкості реакції, ніж каталізатори на силікатних носіях. Таким чином, каталізатори за активністю можна розмістити наступним чином: $Ru/C > Ru/Al-MCM-41 > Ru/Al-MCF \geq Ru/Al-Si-SBA-15 > Ru/Si-SBA-15 > Ru/Si-MCM-41$. $Ru/Al-MCM-41$ проявив найвищу питому активність серед отриманих матеріалів (на грам Ru), з продуктивністю, дуже близькою до комерційного каталізатора Ru/C . Хоча початкові швидкості реакції на $Ru/Al-MCM-41$ ($0,047$ моль·г Ru^{-1} ·хв $^{-1}$) та Ru/C ($0,054$ моль·г Ru^{-1} ·хв $^{-1}$) були близькими, перший продемонстрував вищу селективність за ксилітолом. Селективність є критично важливим аспектом для спрощення етапів очищення, задіяних у промисловому виробництві ксилітолу [3].

Кінетичні криві, отримані для тестованих каталізаторів, зображені нижче (рисунк 2.8). При низьких рівнях конверсії реакція є близькою до нульового порядку відносно ксилози, зсуваючись до першого порядку при збільшенні конверсії. Це приводить до появи лінійних профілів конверсії на початку, з подальшим вигином у ході реакції, нарешті досягаючи плато при майже повній конверсії для найбільш активних каталізаторів.

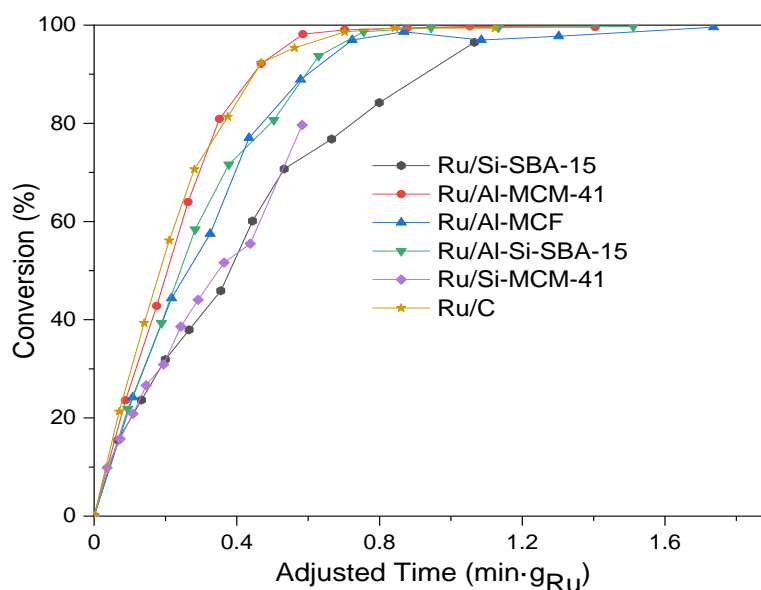


Рисунок 2.8 – Порівняння кінетики гідратування D-ксилози на отриманих каталізаторах при 90°C і тиску водню 40 бар

2.6 Якісні кінетичні результати

Як і очікувалося, температура має суттєвий вплив на швидкість реакції (безпосередньо пов'язану з конверсією) і на селективність за ксилітолом. Нижче (**рисунок 2.9**) показано вплив температури на гідрування ксилози з використанням Ru/Al-MCM-41. Температури нижче 75°C призводять до повільної швидкості реакції, тоді як селективність за ксилітолом дещо знижується при 100°C через збільшення утворення побічних продуктів. Таким чином, при температурах вище 90°C 100 хв достатньо для досягнення конверсії понад 99%, тоді як при 75°C для досягнення такої ж конверсії потрібно 240 хв (4 год). Однак ці високі конверсії при 90°C зберігають селективність вище 99%, тоді як при 100°C вона знижується до 95,5%.

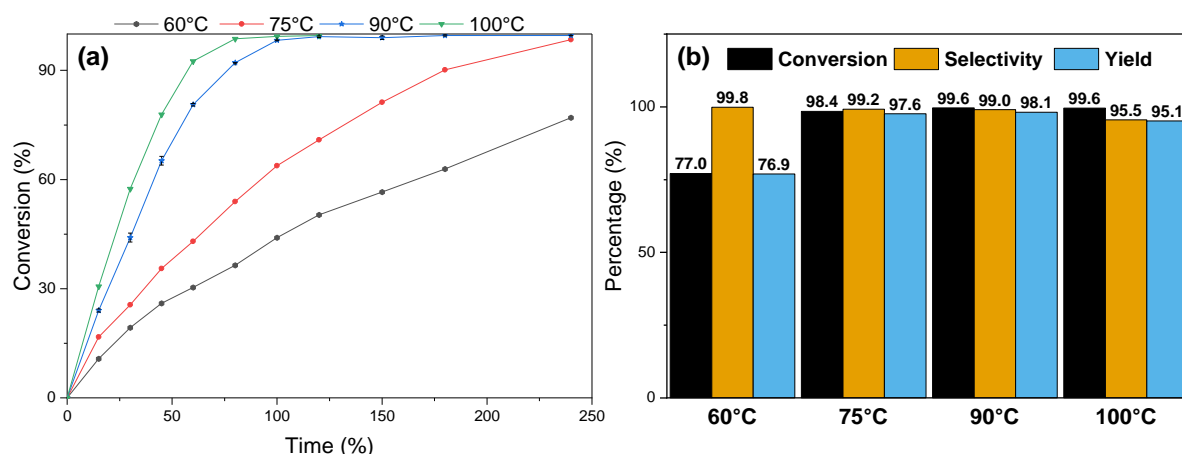


Рисунок 2.9 – Вплив температури на гідрування ксилози: (а) кінетика реакції та (б) конверсія, селективність і вихід ксилітолу для каталізатора Ru/Al-MCM-41 (0,2 г) при 40 бар тиску водню та 4 год реакції

Вплив тиску водню на швидкість гідрування ксилози на Ru/Al-MCM-41 показано нижче (**рисунок 2.10**). При тиску нижче 20 бар тиск водню виявляє сильний вплив на швидкість гідрування, що узгоджується з попередніми дослідженнями гідрування ксилози [58,59] та інших мономерних цукрів [9, 10, 60]. Однак ефект ставав досить слабким при тиску понад 40 бар. Ці результати вказують на сильну адсорбцію водню на

поверхні Ru, яка стає насиченою при високих концентраціях водню в рідкій фазі, що призводить до швидкості реакції нульового порядку за воднем.

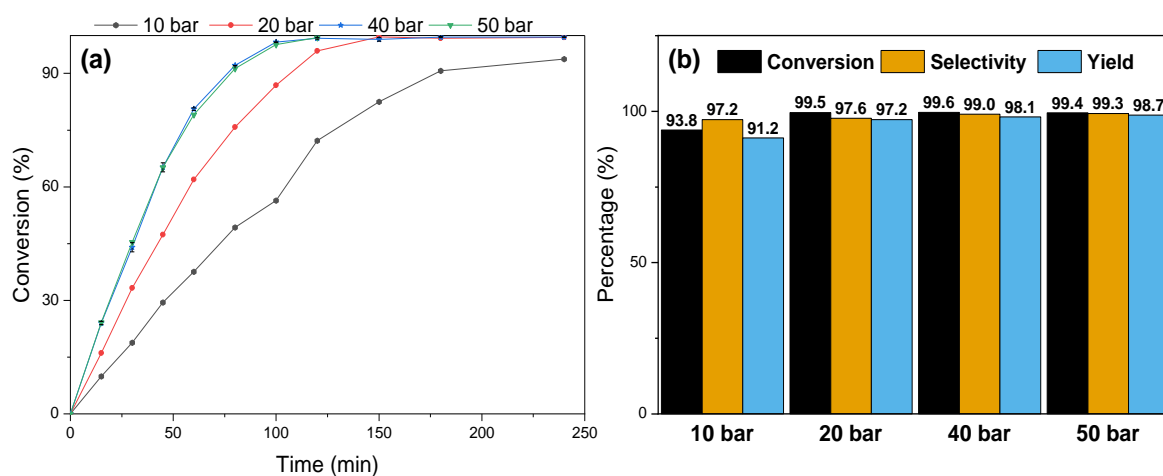


Рисунок 2.10 – Вплив тиску водню на гідрування ксилози: (а) кінетика реакції та (б) конверсія, селективність і вихід ксилітолу для каталізатора Ru/Al-MCM-41 (0,2 г) при 90°C і 4 год реакції

Рисунок 2.11 демонструє порівняння каталітичної активності свіжого і регенованого каталізаторів Ru/Al-MCM-41. Спостерігається зменшення активності, еквівалентне близько 30% від початкової величини.

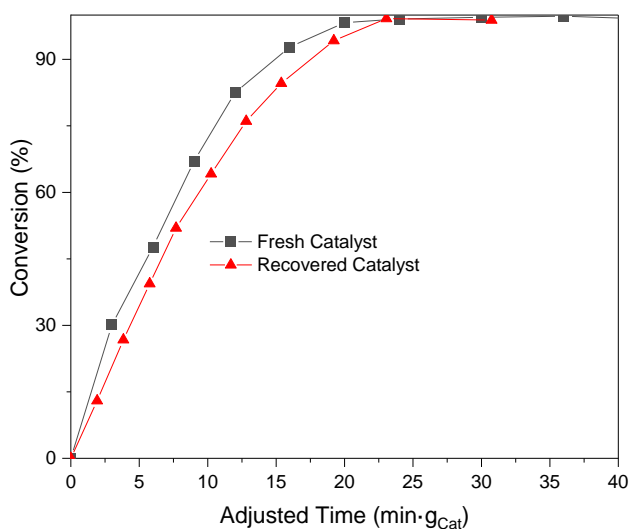


Рисунок 2.11 – Порівняння свіжого та регенованого каталізатора Ru-Al-MCM-41 у гідруванні ксилози при 90°C і тиску водню 40 бар

Дезактивацію каталізатора в основному можна віднести до вимивання рутенію (таблиця 2.4); як видно, на ступінь розчинення Ru сильно впливає температура реакції, отже, робочі умови повинні бути скориговані, щоб забезпечити повторне використання каталізатора в практичних застосуваннях. Тим не менш, селективність за ксилітолом та вихід при кінцевій конверсії істотно не змінюються.

Таблиця 2.4 – Вимивання Ru з каталізатора Ru/Al-MCM-41 після 4 год реакції (за ICP-EOS)

Температура (°C)	Концентрація Ru в реакційній суміші ^a (мг·л ⁻¹)	Ru вимитий (%) ^b
75	<0.03	-
90	0.55	1.20
100	0.97	2.15

^a Концентрація Ru в реакційній суміші після кожного експерименту

^b Відсоток вимитого Ru відносно вихідного вмісту Ru в каталізаторі.

Розділ 3. Кінетичне моделювання

3.1 Припущення моделей

Дані, отримані для Ru/MCM-41, були використані для оцінки параметрів шляхом порівняння двох різних моделей (позначених як модель 1 і модель 2 і описаних нижче). Нижче наведено загальні припущення, використані для отримання моделей.

- Висока швидкість перемішування (1000 об/хв), що використовувалася під час експериментів, і малий розмір частинок каталізатора (≤ 40 мкм, **рисунок 3.1**) забезпечили протікання реакції за відсутності зовнішніх і внутрішніх обмежень масопередачі. Було застосовано критерій Вайса-Пратера (див. Додаток), щоб підтвердити відсутність внутрішніх обмежень масопередачі.

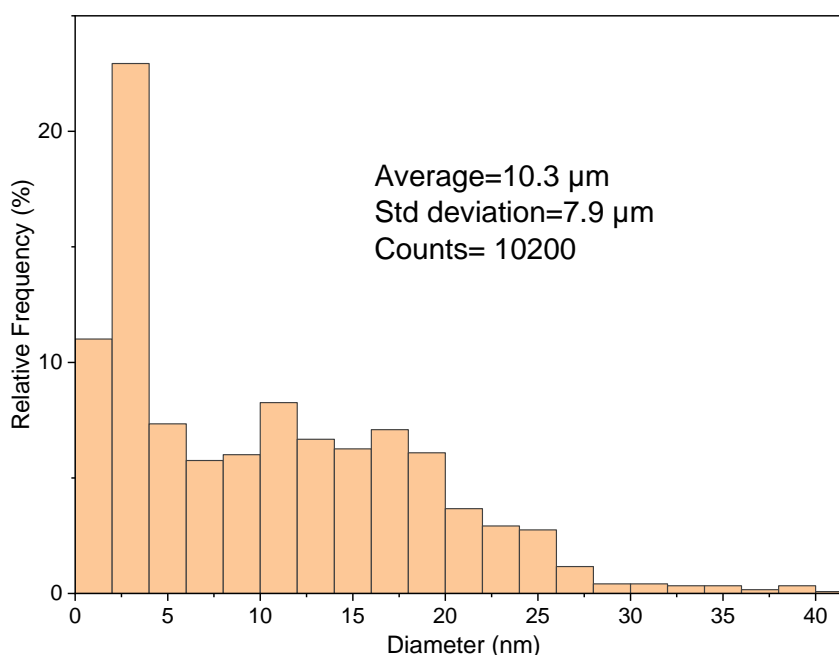


Рисунок 3.1 – Частинки зразка Ru/Al-MCM-41, визначені методом СЕМ

- Експерименти проводилися в ізотермічних умовах, значення ентальпії реакції відносно низьке [61], і в цьому дослідженні використовувалися низькі концентрації ксилози. Отже, нехтували енергетичним балансом та не враховували в моделі.

- Експерименти проводили під постійним тиском водню, що регулюється контролером, і вважалося, що в рідкій фазі переважають рівноважні концентрації розчиненого водню. Тому матеріальний баланс за воднем було відкинуто, а спостережувані швидкості реакції були прийняті та змодельовані.
- Реакційний об'єм рідкої фази вважався постійним, оскільки еквівалентна маса, відібрана у якості зразків з реактора, становила менше 6 %.
- Концентрація водню в рідкій фазі пропорційна тиску водню для низьких значень концентрації цукру, які використовуються в цій роботі (0,13 моль·л⁻¹). Попередні дослідження продемонстрували справедливність закону Генрі для розведених розчинів цукру у водному середовищі [62].

3.2 Виведення рівнянь швидкості

Перша модель, реалізована на основі експериментальних даних, — це модель неконкурентної адсорбції, яка передбачає, що реагенти (ксилоза та водень) адсорбуються на різних активних центрах каталізатора (позначаються * та *' відповідно), що є розумним наближенням через різницю в розмірі ксилози (вуглеводу з п'ятьма вуглецькими) і водню. Цей підхід був успішно застосований для опису кінетики гідрування мономерних і димерних цукрів на каталізаторах на основі Ru в попередніх дослідженнях [10,59,63,64], а також в інших реакціях, що характеризуються суттєвими відмінностями в розмірах залучених реагентів, такі як гідрування етилбензоїлформіату [65] і гідрування 1-феніл-1,2-пропандіону [66].

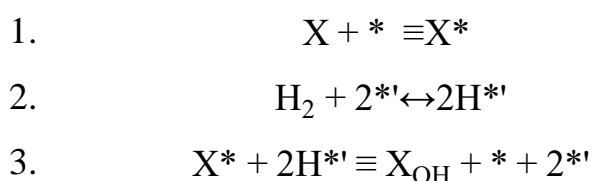


Схема 3.1 – Модель 1, запропонована для гідрування ксилози

На основі механізму (схема 3.1), ступені заповнення поверхні ксилози та водню можна виразити як (3.1) і (3.2), відповідно.

$$\theta_X = K_X \cdot C_X \cdot \theta_* \quad (3.1)$$

$$\theta_H = \sqrt{K_H \cdot C_H} \cdot \theta'_* \quad (3.2)$$

Матеріальний баланс для ксилози та водню

$$\theta_X + \theta_* = 1 \quad (3.3)$$

$$\theta_H + \theta'_* = 1 \quad (3.4)$$

Вважається, що реакція між адсорбованим цукром і воднем є стадією, що визначає швидкість,

$$r_X = k_X \cdot \theta_X \cdot \theta_H^2 \quad (3.5)$$

Тоді, перетворюючи (3.1) і (3.2) в (3.6) і (3.7) відповідно, отримуємо

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_X \cdot C_X} \quad (3.6)$$

$$\theta'_* = \frac{1}{1 + \sqrt{K_H \cdot C_H}} \quad (3.7)$$

Ступені заповнення ксилози та водню можна виразити як функції концентрацій у рідкій фазі шляхом поєднання (3.6) та (3.7) з (3.1) та (3.2), відповідно.

$$\theta_X = \frac{K_X \cdot C_X}{1 + K_X \cdot C_X} \quad (3.8)$$

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_H \cdot C_H}}{1 + \sqrt{K_H \cdot C_H}} \quad (3.9)$$

Тоді рівняння швидкості набуває вигляду

$$r = \frac{k_X \cdot K_X \cdot C_X \cdot K_H \cdot C_H}{(1 + K_X \cdot C_X) \cdot (1 + \sqrt{K_H \cdot C_H})^2} \quad (3.10)$$

У розділі 3.1 було зазначено, що для досліджуваної системи є дійсним закон Генрі. Тому концентрація водню в рідкій фазі пропорційна тиску водню.

$$r = \frac{k_X \cdot K_X \cdot C_X \cdot K_H \cdot K_{LH_2} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_X \cdot C_X) \cdot (1 + \sqrt{K_H \cdot K_{LH_2} \cdot P_{H_2}})^2} \quad (3.11)$$

Визначено такі об'єднані параметри.

$$\kappa_X = k_X \cdot K_X \quad (3.12)$$

$$K_{H_2} = K_H \cdot K_{LH_2} \quad (3.13)$$

Якщо κ_X відповідає законам Арреніуса і Вант-Гоффа, то рівняння швидкості можна представити у вигляді виразу (3.14).

$$r = \frac{\kappa_{81^\circ C} \cdot e^{\frac{E_A}{R}(\frac{1}{\bar{T}} - \frac{1}{T})} \cdot C_X \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_X \cdot C_X) \cdot (1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}})^2} \quad (3.14)$$

Де $\kappa_{81^\circ C}$ є об'єднаним передекспоненціальним множником у константі швидкості та константі адсорбційної рівноваги ксилози та водню при середній експериментальній температурі ($\bar{T} = 354$ K), а E_A – сумарна енергія активації каталітичного процесу. Вважається, що адсорбція відповідає моделі Ленгмюра, де K_X і K_{H_2} є константами адсорбції для ксилози та атомарного водню відповідно.

Схема 3.2 демонструє альтернативний механізм гідрування ксилози. Ця модель передбачає утворення проміжного продукту між ксилозою та воднем на поверхні каталізатора, який позначається X^*H_2 . На другому етапі проміжний продукт перетворюється на ксиліт, а на третьому етапі відбувається обмін між продуктом і ксилозою з рідкої фази, вивільняючи продукт, тобто ксиліт. Отже, сила адсорбції продукту впливає на швидкість реакції. Ця модель була розроблена та застосована раніше для гідрування олефінових сполук [67,68].

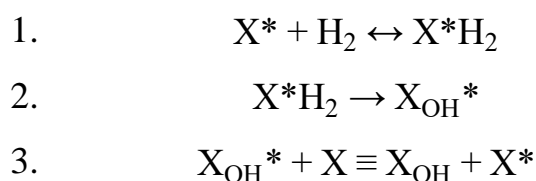


Схема 3.2 – Модель 2, запропонована для гідрування ксилози

Після застосування адсорбційно-десорбційних квазірівноваг на стадії 3 отримують вираз для ступеня заповнення

$$\theta_{XOH} = \frac{\theta_X \cdot C_{XOH}}{K_3 \cdot C_X} \quad (3.15)$$

Застосовуючи квазістаціонарне наближення на стадіях 1 і 2, тобто $r = r_1 = r_2$, отримуємо рівняння (3.16),

$$k_{+1} \cdot \theta_X \cdot P_{H_2} - k_{-1} \cdot \theta_{X-H_2} - k_{+2} \cdot \theta_{X-H_2} = 0 \quad (3.16)$$

з якого отримаємо вираз для ступеня заповнення проміжного продукту,

$$\theta_{X-H_2} = \frac{k_{+1} \cdot \theta_X \cdot P_{H_2}}{k_{-1} + k_{+2}} \quad (3.17)$$

Рівняння матеріального балансу записується наступним чином,

$$\theta_X + \theta_{XOH} + \theta_{X-H_2} = 1 \quad (3.18)$$

Рівняння матеріального балансу можна виразити через ступінь заповнення ксилози шляхом додавання рівнянь (3.15) і (3.17) до рівняння (3.18), що дає

$$\theta_X + \frac{C_{XOH}}{K_3 \cdot C_X} \cdot \theta_X + \frac{k_{+1} \cdot P_{H_2}}{k_{-1} + k_{+2}} \cdot \theta_X = 1 \quad (3.19)$$

звідки отримаємо ступінь заповнення ксилози,

$$\theta_X = \frac{1}{1 + \frac{C_{XOH}}{K_3 \cdot C_X} + \frac{k_{+1} \cdot P_{H_2}}{k_{-1} + k_{+2}}} \quad (3.20)$$

Швидкість каталітичного процесу можна описати як швидкість другої стадії,

$$r = k_{+2} \cdot \theta_{X-H_2} \quad (3.21)$$

При підстановці рівнянь (3.18) і (3.20) у рівняння швидкості (3.21) і при деякій алгебраїчній перебудові отримуємо кінцеву форму рівняння швидкості (3.22).

$$r = \frac{\frac{k_{+2} \cdot k_{+1}}{k_{-1} + k_{+2}} \cdot C_X \cdot P_{H_2}}{C_X + \frac{1}{K_3} \cdot C_{XOH} + \frac{k_{+1}}{k_{-1} + k_{+2}} \cdot C_X \cdot P_{H_2}} \quad (3.22)$$

Очікується, що кінетичні та адсорбційні параметри відповідатимуть законам Арреніуса та Вант-Гоффа, які виражено рівняннями (3.23)-(3.25),

$$k_{+1} = k_{+1,81^{\circ}C} \cdot e^{\frac{E_{+1}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T})} \quad (3.23)$$

$$k_{-1} = k_{-1,81^{\circ}C} \cdot e^{\frac{E_{-1}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T})} \quad (3.24)$$

$$k_{+2} = k_{+2,81^{\circ}C} \cdot e^{\frac{E_{+2}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T})} \quad (3.25)$$

3.3 Закон діючих мас та стратегія чисельного розв'язку

Законои діючих мас для ксилози та ксиліту в рідкій фазі для реактора періодичної дії наведено в рівняннях (3.26) та (3.27) відповідно, де ρ_B – об'ємна густина каталізатора, тобто відношення маси рутенію до реакційного об'єму, а r – швидкість реакції, як визначено рівняннями (3.14) і (3.22), залежно від обраної моделі (модель 1 або модель 2).

$$\frac{dC_X}{dt} = -r \cdot \rho_B \quad (3.26)$$

$$\frac{dC_{X_{OH}}}{dt} = r \cdot \rho_B \quad (3.27)$$

Параметри обох моделей були оцінені шляхом мінімізації цільової функції, представленої в рівнянні (3.28), з використанням алгоритму оптимізації Нелдера-Міда в поєднанні з системою звичайних диференціальних рівнянь – (3.26) і (3.27), які були розв'язані за допомогою процедури LSODA, реалізованої на Python.

$$Q = \sum_{i=1}^n (C_{Exp,i} - C_{Calc,i})^2 \quad (3.28)$$

Коефіцієнт детермінації (R^2) був обчислений за допомогою рівняння (3.29) для оцінки відповідності, яка порівнює ефективність моделі з середньою концентрацією. Значення R^2 може варіюватися від 0 до 100%.

$$R^2 = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^n (C_{Exp,i} - C_{Calc,i})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{Exp,i} - C_{mean,i})^2} \right) \cdot 100\% \quad (3.29)$$

3.4 Результати моделювання

Оцінені параметри наведені нижче (**таблиця 3.1**). Як і очікувалося, модель 1 (неконкурентна модель адсорбції) успішно описує дані експерименту з високим коефіцієнтом детермінації ($R^2 = 98,96\%$). Значення енергії активації 43,21 кДж/моль відповідає раніше зареєстрованим значенням для каталізаторів на основі Ru (40-60 кДж/моль) [10,58,59]. Значення $K_x = 14.29$ л/моль свідчить про сильну адсорбцію ксилози. **Таблиця 3.1** показує кореляційну матрицю для оцінюваних параметрів, даючи у всіх випадках значення для коефіцієнта кореляції Пірсона менше 0,9. Найсильніша кореляція була між $\kappa_{81^\circ C}$ і K_x (0,891) і K_{H_2} (0,378), що вказує на те, що питома швидкість реакції позитивно корелює з параметрами адсорбції, що є характерною особливістю для такого типу моделей, оскільки параметри в номінаці та знаменник може компенсувати один одного.

Таблиця 3.1 – Кінетичні параметри, оцінені для неконкурентної моделі 1

Параметр	Значення	Відносна похибка (%)	Розмірність
$\kappa_{81^\circ C}$	0.047	6.0	$\text{л} \cdot \Gamma_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$
E_A	43.21	1.3	$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
K_x	14.29	10	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$
K_{H_2}	0.039	5.0	бар^{-1}
Q	0.003	-	$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$
R^2	98.96	-	%

Модель досить добре описує профілі концентрації, а також вплив температури та тиску водню на швидкість гідрування (**рисунок 3.2** та **рисунок 3.3** відповідно).

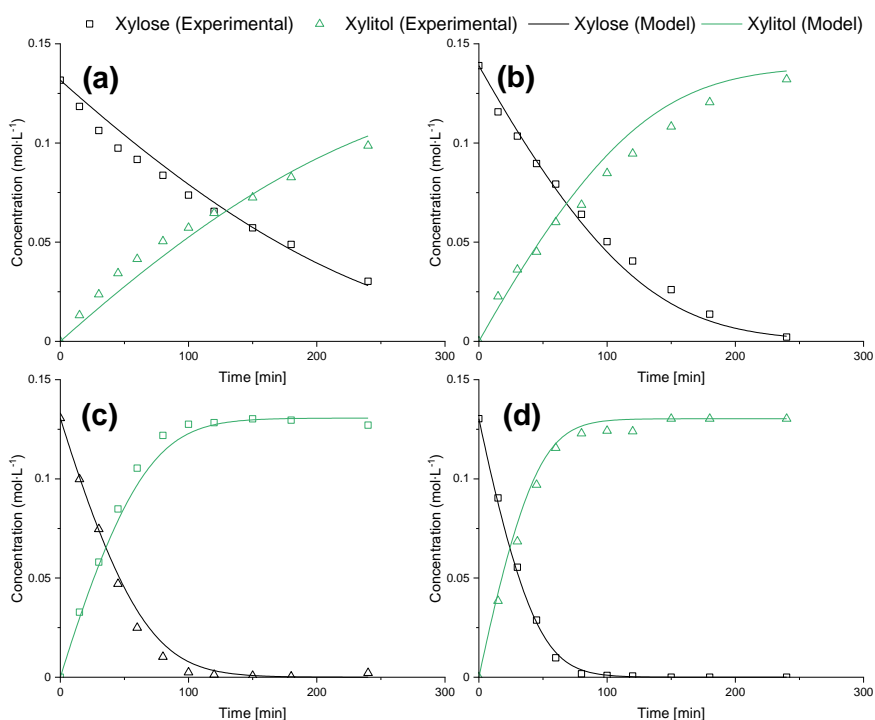


Рисунок 3.2 – Концентраційні криві гідрування ксилози (тиск водню 40 бар) на каталізаторі Ru-Al-MCM-41 при 60°C (а), 75°C (б), 90°C (в), 100°C (г) (модель 1). Експериментальні точки - символи, розрахунки - лінії

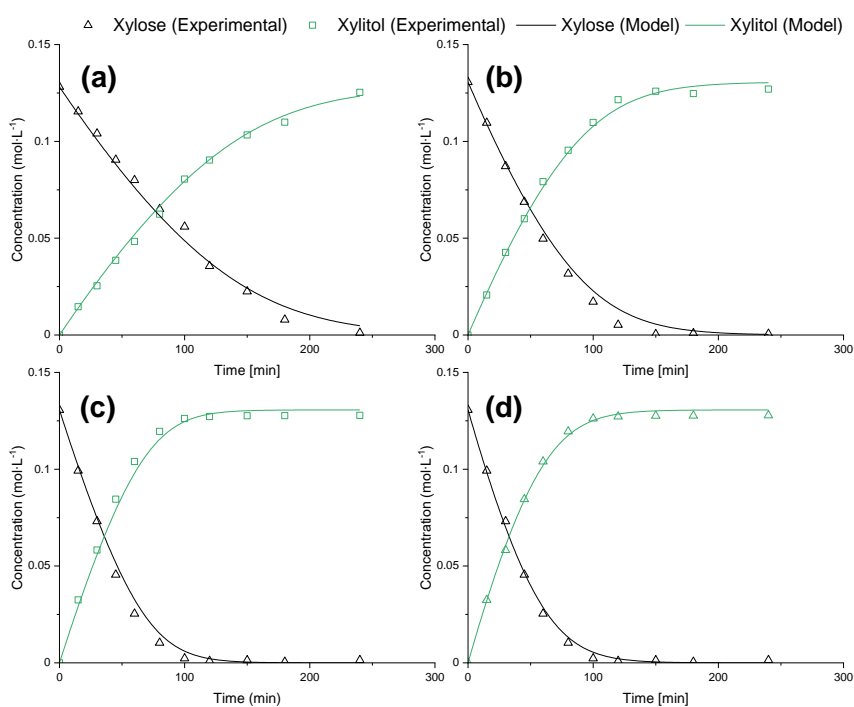


Рисунок 3.3 – Концентраційні криві гідрування ксилози при 90°C на каталізаторі Ru-Al-MCM-41 при (а) 10 бар, (б) 20 бар, (в) 40 бар, (г) 50 бар (модель 1). Експериментальні точки - символи, розрахунки - лінії

Таблиця 3.2 демонструє отримані параметри для моделі 2. Загалом було досягнуто високого ступеня опису експериментальних даних ($R^2 = 98,98\%$), і вплив як температури, так і тиску водню точно описується моделлю (**рисунок 3.4** та **рисунок 3.5** відповідно). Це можна порівняти з описом, отриманим у моделі 1.

Таблиця 3.2 – Кореляційна матриця параметрів для моделі 1

	$K_{81^{\circ}C}$			
$K_{81^{\circ}C}$	1	E_A		
E_A	-0.074	1	K_x	
K_x	0.891	-0.045	1	K_{H_2}
K_{H_2}	0.378	-0.065	-0.067	1

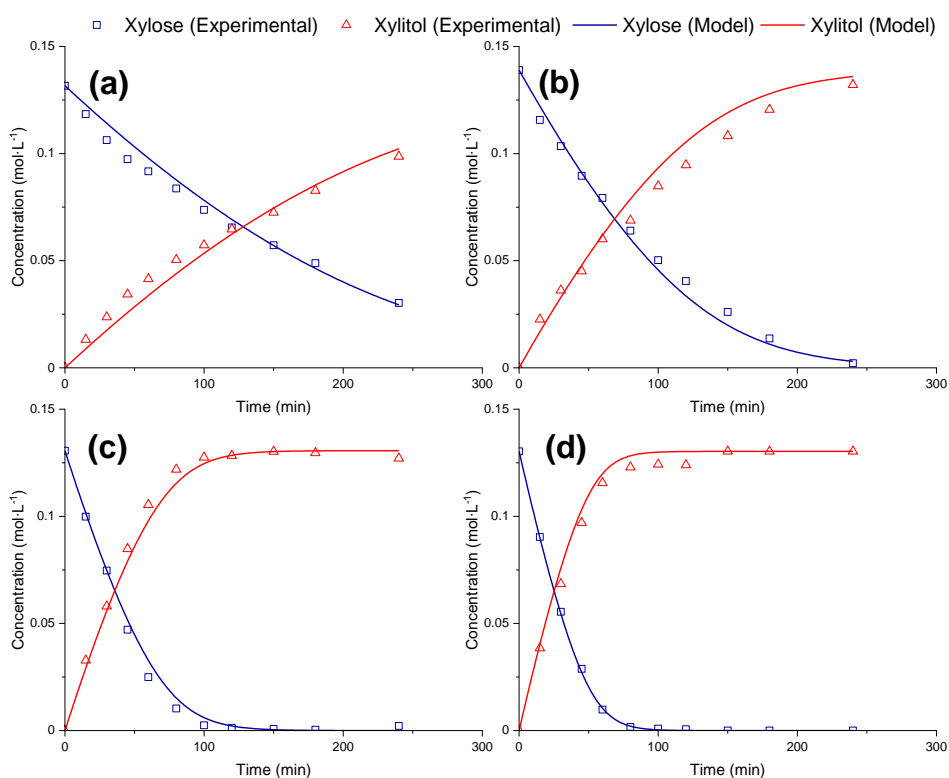


Рисунок 3.4 – Концентраційні криві гідрування ксилози (тиск водню 40 бар) на каталізаторі Ru-Al-MCM-41 при 60°C (а), 75°C (б), 90°C (в), 100°C (г) (модель 2). Експериментальні точки - символи, розрахунки - лінії

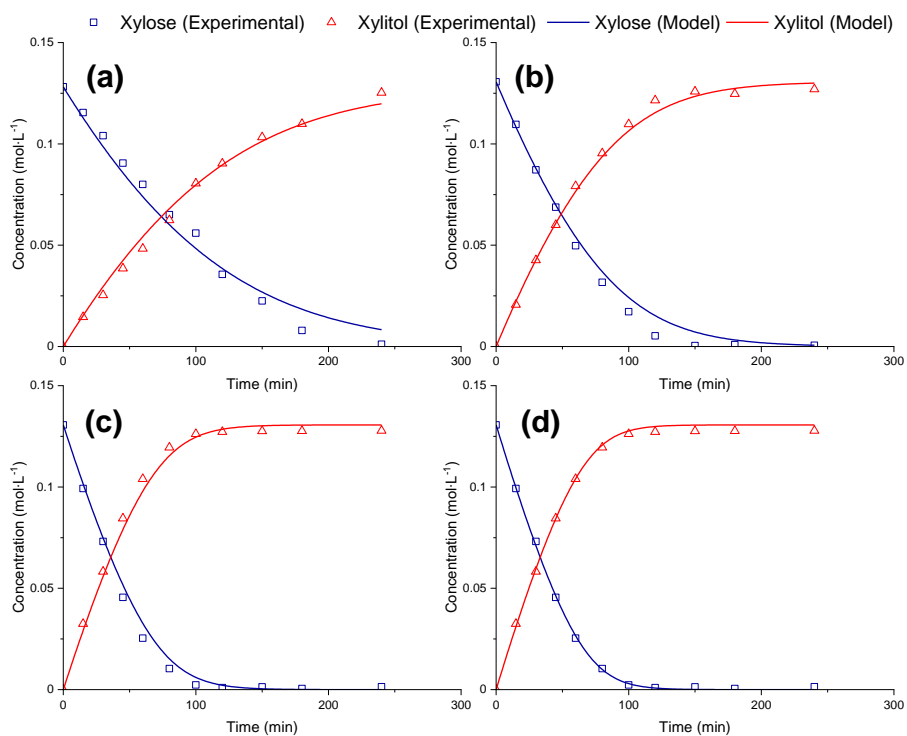


Рисунок 3.5 – Концентраційні криві гідрування ксилози при 90°C на каталізаторі Ru-Al-MCM-41 при (а) 10 бар, (б) 20 бар, (в) 40 бар, (г) 50 бар (модель 2). Експериментальні точки - символи, розрахунки - лінії

Значення параметрів (**таблиця 3.3**), вказують на те, що утворення проміжного продукту ксилози з воднем на активному центрі відбувається швидше порівняно зі зворотною реакцією (наприклад, $k_{+1,81^{\circ}C} \cdot P_{H_2} = 0.32$ моль \cdot TRu $^{-1}\cdot$ хв $^{-1}\cdot$ бар $^{-1}$ при 40 бар). Значення константи адсорбції (K_3) свідчить про нижчу адсорбційну силу ксиліту на активних центрах порівняно з адсорбцією ксилози, що узгоджується з попередніми результатами моделювання гідрування цукру [10]. У цьому випадку кореляція між параметрами в цілому мала. Однак можна помітити певну кореляцію між енергіями активації E_{+1} і E_{-1} (0,358) і E_{+1} і E_{+2} (-0,518), що є нормальним, оскільки значення прямої енергії активації можна компенсувати шляхом зворотної реакції. Як можна було очікувати, існує кореляція між k_{-1} і k_{+2} (0,897), оскільки обидва параметри конкурують за ті самі центри, як це можна побачити у рівнянні (3.16).

Таблиця 3.3 – Кінетичні параметри, оцінені для моделі 2

Параметр	Значення	Відносна похибка (%)	Розмірність
$k_{+1,81^{\circ}C}$	0.008	0.2	моль·Г _{Ru} ⁻¹ ·хв ⁻¹ ·бар ⁻¹
E_{+1}	58.61	0.6	кДж·моль ⁻¹
$k_{-1,81^{\circ}C}$	0.14	4.8	моль·Г _{Ru} ⁻¹ ·хв ⁻¹ ·бар ⁻¹
E_{-1}	20.26	1.3	кДж·моль ⁻¹
$k_{+2,81^{\circ}C}$	0.053	2.1	моль·Г _{Ru} ⁻¹ ·хв ⁻¹ ·бар ⁻¹
E_{+2}	23.84	1.4	кДж·моль ⁻¹
K_3	1.14	2.7	-
Q	0.003	-	моль·л ⁻¹
R^2	98.98	-	%

Модель 2 пояснює нульовий порядок за ксилізою та воднем одночасно як ізомеризацію комплексу X^*H_2 , враховуючи, що адсорбція продукту (ксиліту) обмежена, на відміну від моделі 1, яка передбачає нульовий порядок за воднем при максимальному заповненні центрів адсорбції, що відповідають адсорбції водню, і за ксилізою при максимальному заповненні центрів, що відповідають адсорбції ксилізи.

Таблиця 3.4 – Кореляційна матриця параметрів для моделі 2

	$k_{+1,81^{\circ}C}$	E_{+1}	$k_{-1,81^{\circ}C}$	E_{-1}	$k_{+2,81^{\circ}C}$	E_{+2}	K_3
$k_{+1,81^{\circ}C}$	1						
E_{+1}	-0.004	1					
$k_{-1,81^{\circ}C}$	0.130	0.035	1				
E_{-1}	0.004	0.358	0.031	1			
$k_{+2,81^{\circ}C}$	0.063	0.044	0.897	0.036	1		
E_{+2}	-0.014	-0.518	-0.155	-0.052	-0.187	1	
K_3	0.023	0.012	0.312	-0.001	0.014	-0.013	1

Розділ 4. Експериментальна частина

4.1 Характеризація зразків

Для аналізу фазового складу отриманих зразків використовували рентгенівський дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker AXS) з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням.

SEM зображення зразків були отримані за допомогою польового емісійного SEM JSM-7600F (JEOL). Зображення записувалися за допомогою прискорювальної напруги 1 – 30 кВ і вторинного електронного детектора. Зразок завантажували на провідну графітізовану основу і запис проводили без будь-якого попереднього осадження провідних матеріалів на поверхню зразка.

Розподіл наночастинок Ru за розмірами на досліджуваних матеріалах визначали за допомогою ПЕМ. Приблизно 500 частинок було проаналізовано для кожного зразка за допомогою програмного забезпечення Image J. Дисперсність металу (D) визначали за рівнянням (4.1), де d_{Ru} – середній розмір наночастинок, а v_m і a_m – об'єм і площа, зайняті атомом Ru, відповідно. Було прийнято структуру гексагональної закритої упаковки зі значеннями $a_m = 0,064 \text{ нм}^2$ і $v_m = 0,0137 \text{ нм}^3$ [69].

$$D = 6 \cdot \frac{v_m}{a_m} \cdot \frac{1}{d_{\text{Ru}}} \quad (4.1)$$

Початкову частоту оборотів для гідрування ксилози для кожного каталізатора розраховували за рівнянням (4.2), де r_0 – початкова швидкість реакції на масу рутенію, а M_{Ru} – молярна маса рутенію.

$$TOF_0 = \frac{r_0 \cdot M_{\text{Ru}}}{D} \quad (4.2)$$

Вміст рутенію в каталізаторах, а також ступінь вимивання рутенію під час експериментів визначали за допомогою оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно пов'язаною плазмою (ICP-OES) (PerkinElmer, Optima 5300 DV). Перед аналізом каталізатори розчиняли в мікрохвильовій печі сумішшю кислот (3 мл сірчаної + 3 мл азотної кислоти). Ступінь

вимивання в реакційній суміші визначали порівнянням концентрації Ru в реакційній суміші до і після 4 год кінетичного експерименту при різних температурах.

Мольне співвідношення Si/Al у зразках визначали за допомогою рентгенівського флуоресцентного спектрометра (ElvaxPlus).

Для оцінки питомої поверхні, об'єму пор і розподілу пор за розмірами для досліджуваних каталізаторів використовували адсорбцію-десорбцію азоту (Micromeritics 3Flex-3500). Зразки дегазували протягом 24 годин при 200°C перед аналізом. Питому поверхню S_{BET} оцінювали за алгоритмом BETSI [70]; криві розподілу мікропор і мезопор за розмірами отримано методом NLDFT [71] з використанням десорбційної гілки ізотерми. Об'єм мікропор (V_{micro}), об'єм мезопор (V_{meso}) та питому поверхню мезопор (S_{meso}) визначали порівняльним методом t-plot [72–74].

Для характеристики типу, сили та концентрації кислотних центрів у каталізаторах використовували адсорбцію піридину (Py) з ІЧ-спектроскопічним контролем. Тонкі пластинки досліджуваних зразків (без зв'язуючого) поміщали в кювету з віконцями NaCl і вакуумували ($P = 1,4$ Па) при 450°C протягом 1 год; піридин адсорбували при 150°C (у кюветі із зразком) протягом 15 хв, десорбували при 150 – 450°C з інтервалом 100°C і витримкою 30 хв. Спектри адсорбованого піридину записували за допомогою фур'є-спектрометра Spectrum One (Perkin Elmer). Концентрацію кислотних центрів Льюїса (LAS) і Бренстеда (BAS) визначали за інтегральною інтенсивністю смуг поглинання при 1454 cm^{-1} і 1545 cm^{-1} відповідно з використанням інтегральних молярних коефіцієнтів поглинання для цих смуг: $\epsilon(\text{LAS}) = 2,22$ $\text{cm}^2/\text{мкмоль}$ і $\epsilon(\text{BAS}) = 1,67$ $\text{cm}^2/\text{мкмоль}$, зазначені для Al-SBA-15 [75,76] і аморфного кремнезему-оксиду алюмінію [77].

Температурно-програмоване відновлення (TPВ) воднем проводили за допомогою Microtrac Belcat II для визначення температури відновлення та поглинання водню свіжими каталізаторами. Для експерименту приблизно

30 мг каталізатора завантажували в кварцовий реактор і проводили попередню обробку *in situ* при 400°C протягом 2 год у потоці аргону для видалення надлишку вологи. Аналіз проводили в потоці 5% H_2/Ar в діапазоні температур від 35°C до 800°C зі зміною температури 10 °C/хв.

Рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС) використовували для дослідження ступеня окиснення Ru в каталізаторах (Ru/C і Ru/Al-MCM-41). Каталізатори аналізували як свіжі, так і після використання для гідрування ксилози (90°C і тиск водню 40 бар). Вимірювання проводили на рентгенівському фотоелектронному спектрометрі Thermo Scientific Nexsa G2 з використанням монохроматичного джерела збудження Al K α . Тиск у камері аналізу РФЕС був менше $2 \cdot 10^{-9}$ мбар. Вуглецевий пік C 1s при 284,8 еВ використовували як еталон енергії зв'язку. Аналіз спектрів проводили в області Ru 3d. Компоненти розподіляли згідно з раніше отриманими даними для Ru⁰ при 279,75±0,37 еВ, RuO₂ (Ru⁺⁴) при 281,37±1,32 еВ і RuCl₃ (Ru⁺³) при 282,4±0,45 еВ [78], а також гіпотетичного RuO_x (Ru^{+x}). Також включали додаткові піки, що відповідають вуглецьвмісним сполукам, присутнім на поверхні каталізатора. Фонову форму спектра підбирали за алгоритмом Ширлі, а елементні хімічні стани Ru – комбінованими кривими Гауса-Лоренца зі співвідношенням G:L 70:30. Симетричні піки з розділенням дублетів 4,15 еВ були використані для заповнення області Ru d_{5/2}, дотримуючись методології, реалізованої Balcerzak та ін [79].

4.2 Синтез зразків

Si-MCM-41 отримано за загальноприйнятою методикою [80,81]: 56,8 мл розчину аміаку повільно додавали до 32,4 мл розчину СТАСІ при перемішуванні. Отриману суміш перемішували протягом 30 хв і додавали 10,8 мл TEOS з наступним перемішуванням отриманого розчину протягом ще 90 хв. Після цього отриману реакційну суміш

1.0SiO₂:0.5CTACl:8NH₄OH:76H₂O піддавали гідротермальній обробці при 100 °C протягом 72 год.

Al-вмісний матеріал MCM-41 синтезовано за методикою, подібною до вищезгаданої методики синтезу Si-MCM-41, з використанням ізопропоксиду алюмінію як джерела алюмінію. Склад реакційної суміші (Si/Al=50) був: 1.0SiO₂:0.01Al₂O₃:0.5CTACl:8NH₄OH:76H₂O. 56,8 мл розчину аміаку повільно додавали до 32,4 мл розчину CTACl (25 мас.%) при перемішуванні. Отриману суміш перемішували протягом 30 хв і додавали 0,202 г ізопропоксиду алюмінію. Після 10 хв перемішування додавали 10,8 мл TEOS і реакційну суміш продовжували перемішувати ще 90 хв. Після цього отриману реакційну суміш піддавали гідротермальній обробці при 100 °C протягом 72 год.

Синтез Si-SBA-15 проводили за наступною методикою [82]: 0,8 г Pluronic P-123 розчиняли у 24 мл води та 4 мл HCl (35 %) при 40 °C протягом 24 год при перемішуванні. До отриманого розчину додавали 2 мл TEOS і перемішували при температурі 40°C протягом 20 год. Отриману реакційну суміш 1.0SiO₂:0.016[Pluronic P-123]:5.5HCl:152H₂O (pH = 0,35) піддавали гідротермальній обробці при 100°C протягом 24 год.

Синтез Al-Si-SBA-15 проводили за методикою [83], де 2,12 г Pluronic P-123 розчиняли в 64 мл води та 10,6 мл HCl (35 %) при 40 °C протягом 24 год при перемішуванні. Потім до отриманого розчину додавали 0,048 г ізопропоксиду алюмінію і суміш перемішували протягом 15 хв при тій же температурі. Після цього до розчину додавали 5,2 мл TEOS і реакційну суміш перемішували при 40°C протягом 20 год. Отриману суміш (Si/Al=50) складу 1.0SiO₂:0.01Al₂O₃:0.016[Pluronic-123]:5.5HCl:152H₂O піддавали гідротермальній обробці при температурі 100°C протягом 24 год. Для введення алюмінію в SBA-15 рН отриманого гелю (pH = 0,35) коригували до 7,5 шляхом додавання розчину аміаку (25 %). Потім гідротермальну обробку повторювали.

Для синтезу Al-вмісного MCF 3,03 г Pluronic P-123 розчиняли в 49 мл води і 7,1 мл HCl (35 %) при 40 °C протягом 24 год при перемішуванні [84]. Потім додавали 3,5 мл TMB і перемішували протягом 2 год. Після цього до отриманого розчину додавали 0,249 г ізопропоксиду алюмінію і суміш перемішували протягом 15 хв при тій же температурі. Потім до розчину додавали 13,7 мл TEOS і PC перемішували при 40°C протягом 20 год. До отриманої суміші додавали 0,035 г NH₄F і піддавали гідротермальній обробці при температурі 100°C протягом 24 год. Склад PC (Si/Al = 50) був 1.0SiO₂:0.01Al₂O₃:0.009[Pluronic-123]:0.41TMB:0.015NH₄F:1.3HCl:50.5H₂O. Для введення алюмінію в матеріал MCF рН отриманого гелю (рН = 0,35) доводили до 7,5 шляхом додавання розчину аміаку (25 мас. %). Потім гідротермальну обробку повторювали.

Отримані продукти виділяли фільтруванням, промивали дистильованою водою до нейтрального рН і відсутності виділення ПАР у фільтраті. Згодом порошки сушили при 100°C протягом ночі та прожарювали при 550°C протягом 5 год (2°C/хв).

Нанесені на MMC наночастинки Ru отримували шляхом вологого просочування з подальшим відновленням воднем. Для всіх каталізаторів номінальний вміст Ru становив 2 мас.%. Перед просочуванням MMC активували при 450°C протягом 5 год (2°C/хв). У типовій процедурі 2,93 мл 0,2 М розчину RuCl₃ і 2,9 г MMC додавали до 2,4 л H₂O і суспензію перемішували при кімнатній температурі протягом 15 год. Потім суспензію випарювали на роторному випарнику при 60°C і отриману тверду речовину сушили при 60°C протягом 24 год і при 120°C протягом 3 год. Отриманий матеріал відновлювали воднем протягом 3 год при 350°C (5°C/хв).

4.3 Вимірювання каталітичної активності

Кінетичні експерименти проводили в лабораторному реакторі напівперіодичної дії (Parr 4843, 300 мл), обладнаному камерою попереднього нагрівання, нагрівальним кожухом для резервуара реактора та

лінією відбору проб з фільтром 7 мкм. Перед кожним експериментом систему продували аргоном і воднем з подальшим відновленням каталізатора при тиску водню 7 бар і 120°C протягом двох год. Розчин цукру насичували воднем при відповідних температурі і тиску всередині камери попереднього нагрівання. Після цього 130 мл попередньо насиченого розчину D-ксилози з концентрацією 0,13 моль/л вводили в реакторну ємність. Рідкі зразки (приблизно 0,5 мл на зразок) відбирали з реактора в різний час.

Концентрації реагентів і продуктів визначали за допомогою високоефективного рідинного хроматографа Hitachi Chromaster, оснащеного детектором показника заломлення (RI) (Hitachi 5450 RI Detector). Рухомою фазою був 1,2 мМ розчин CaSO₄ з об'ємним потоком 0,3 мл/хв. Температуру колонки встановлювали на рівні 50°C, а об'єм введеного зразка становив 10 мкл.

Приготовані каталізатори тестували при 90°C і тиску водню 40 бар. Крім того, систематичне кінетичне дослідження з найбільш активним каталізатором (Ru/Al-MCM-41) проводилося в діапазоні температур 60 – 100°C і при тиску водню 10–50 бар. Був проведений експеримент при 90°C і 40 бар з використанням регенованого каталізатора для оцінки можливості його повторного використання. Воду з реакційної суміші видаляли в роторному випарнику при 50°C. Після цього каталізатор промивали 100 мл деіонізованої води, потім промивну воду декантували і процес повторювали п'ять разів. Нарешті, регенований каталізатор сушили протягом 2 год при 110°C.

Висновки

1. Синтезовано каталізатори на основі рутенію, нанесеного на різні силікатні та алюмосилікатні мезопористі молекулярні сита, та охарактеризовано з точки зору морфології, текстурних властивостей, вмісту рутенію та розподілу наночастинок Ru за розмірами. Виявлено, що каталізатори на алюмосилікатних носіях характеризуються вищим вмістом Ru разом з вузьким розподілом частинок за розміром.

2. Отримані каталізатори використовували для селективного гідрування ксилози до ксилітолу та порівнювали з комерційним каталізатором Ru/C. Питома каталітична активність зменшується в такій послідовності: Ru/C > Ru/Al-MCM-41 > Ru/Al-MCF \geq Ru/Al-Si-SBA-15 > Ru/Si-SBA-15 > Ru/Si-MCM-41. Загалом синтезовані матеріали забезпечують селективність за ксилітолом понад 99% порівняно з селективністю 92,6 для каталізатора Ru/C.

3. Найактивнішим каталізатором серед синтезованих зразків був Ru/Al-MCM-41 з характеристиками, дуже схожими на Ru/C, і вищою селективністю за ксилітолом. Вища активність Ru/C (з точки зору швидкості реакції) може бути обумовлена сильнішою взаємодією між Ru та вуглецем (як показано методом ТПВ), що запобігає вимиванню металу, та нижчому ступеню окиснення рутенію на цьому носії, як свідчать результати РФЕС.

4. Кінетичні дані, отримані з Ru/Al-MCM-41, були змодельовані двома підходами: неконкурентною адсорбцією ксилози та водню (модель 1) і моделлю, яка припускає утворення проміжного продукту на поверхні каталізатора (модель 2). У моделі 1 швидкість може бути одночасно нульового порядку за одним компонентом і відхилятися від нульового порядку за іншим. Навпаки, для моделі 2 нульовий порядок реакції виникає внаслідок поверхневої ізомеризації комплексу ксилоза-водень. Незважаючи на ці відмінності, обидві моделі показали однакові показники з точки зору опису впливу температури та тиску.

Список використаної літератури

1. C.D. Pinales-Márquez, R.M. Rodríguez-Jasso, R.G. Araújo, A. Loredotreviño, D. Nabarlatz, B. Gullón, H.A. Ruiz, Circular bioeconomy and integrated biorefinery in the production of xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: A review, *Ind Crops Prod* 162 (2021) 113274. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113274>.
2. P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willför, D.Y. Murzin, Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses- A review, *Chem Rev* 111 (2011) 5638–5666. <https://doi.org/10.1021/cr2000042>.
3. F.M. Jofre, F.W. Bordini, I. de Andrade Bianchini, S. de Souza Queiroz, T. da Silva Boaes, A.F. Hernández-Pérez, M. das G. de Almeida Felipe, Xylitol and sorbitol: production routes, challenges and opportunities in biorefineries integration, in: A.K. Chandel, F. Segato (Eds.), *Production of Top 12 Biochemicals Selected by USDOE from Renewable Resources: Status and Innovation*, Elsevier, 2022: pp. 233–268. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823531-7.00013-5>.
4. Research and Markets, *Xylitol Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2022-2027*, 2021. <https://www.researchandmarkets.com/reports/5647789/xylitol-market-global-industry-trends-share?w=4> (accessed November 27, 2022).
5. D.Y. Murzin, A. Duque, K. Arve, V. Sifontes, A. Aho, K. Eränen, T. Salmi, Catalytic hydrogenation of sugars, in: *RSC Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, 2016: pp. 89–133. <https://doi.org/10.1039/9781782622079-00089>.
6. B. Chen, U. Dingerdissen, J.G.E. Krauter, H.G.J. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D.J. Ostgard, P. Panster, T.H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein, New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals, *Appl Catal A Gen* 280 (2005) 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.025>.

7. C. Michel, P. Gallezot, Why Is Ruthenium an Efficient Catalyst for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Biosourced Carbonyl Compounds?, *ACS Catal* 5 (2015) 4130–4132. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00707>.
8. M.A. Ramzan, R. Wischert, S.N. Steinmann, C. Michel, Toward a Realistic Surface State of Ru in Aqueous and Gaseous Environments, *Journal of Physical Chemistry Letters* 14 (2023) 4241–4246. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c00313>.
9. E. Crezee, B.W. Hoffer, R.J. Berger, M. Makkee, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Three-phase hydrogenation of D-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst - Mass transfer and kinetics, *Appl Catal A Gen* 251 (2003) 1-17. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00587-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00587-8).
10. V.A. Sifontes Herrera, O. Oladele, K. Kordás, K. Eränen, J.P. Mikkola, D.Y. Murzin, T. Salmi, Sugar hydrogenation over a Ru/C catalyst, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86 (2011) 658–668. <https://doi.org/10.1002/jctb.2565>.
11. J.L. Santos, L.M. Sanz-Moral, A. Aho, S. Ivanova, D.Y. Murzin, M.A. Centeno, Structure effect of modified biochar in Ru/C catalysts for sugar mixture hydrogenation, *Biomass Bioenergy* 163 (2022) 106504. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106504>.
12. S.G. Akpe, S.H. Choi, H.C. Ham, Conversion of cyclic xylose into xylitol on Ru, Pt, Pd, Ni, and Rh catalysts: A density functional theory study, *Physical Chemistry Chemical Physics* 23 (2021) 26195–26208. <https://doi.org/10.1039/d1cp04660h>.
13. K. Van Gorp, E. Boerman, C. V. Cavenaghi, P.H. Berben, Catalytic hydrogenation of fine chemicals: Sorbitol production, *Catal Today* 52 (1999) 349–361. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00087-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00087-5).
14. B.W. Hoffer, E. Crezee, P.R.M. Mooijman, A.D. Van Langeveld, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose,

- Catal Today 79–80 (2003) 35–41. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00040-3).
15. Delgado Arcaño, Y., Valmaña García, O. D., Mandelli, D., Carvalho, W. A., & Magalhães Pontes, Xylitol: A review on the progress and challenges of its production by chemical route, *Catalysis Today* (2018). <https://doi:10.1016/j.cattod.2018.07.060>
 16. He, J., Li, H., Shunmugavel, S., & Yang, Catalytic upgrading of biomass-derived sugars with acidic nanoporous materials: Structural role in carbon-chain length variation, *ChemSusChem* (2018). <https://doi:10.1002/cssc.201802113>
 17. Yadav, M., Mishra, D. K., & Hwang, J.-S, Catalytic hydrogenation of xylose to xylitol using ruthenium catalyst on NiO modified TiO₂ support, *Applied Catalysis A: General* 425-426 (2012) 110–116. <https://doi:10.1016/j.apcata.2012.03.007>
 18. Mishra, D. K., Dabbawala, A. A., & Hwang, J.-S, Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 376 (2013) 63–70. <https://doi:10.1016/j.molcata.2013.04.011>
 19. Hernandez-Mejia, C., Gnanakumar, E. S., Olivos-Suarez, A., Gascon, J., Greer, H. F., Zhou, W., ... Raveendran Shiju, N, Ru/TiO₂-catalysed hydrogenation of xylose: the role of the crystal structure of the support, *Catalysis Science & Technology* 6(2) (2016) 577–582. <https://doi:10.1039/c5cy01005e>
 20. Liang, X., & Jiang, C, Atomic layer deposited highly dispersed platinum nanoparticles supported on non-functionalized multiwalled carbon nanotubes for the hydrogenation of xylose to xylitol, *Journal of Nanoparticle Research* 15(9) (2013). <https://doi:10.1007/s11051-013-1890-0>

21. Morales, R., Campos, C. H., Fierro, J. L. G., Fraga, M. A., & Pecchi, Stable reduced Ni catalysts for xylose hydrogenation in aqueous medium, *Catalysis Today* 310 (2018) 59–67. <https://doi:10.1016/j.cattod.2017.03>.
22. T. N., Samikannu, A., Rautio, A.-R., Juhasz, K. L., Konya, Z., Wärnå, J., ... Mikkola, J.-P, Catalytic Hydrogenation of d-Xylose Over Ru Decorated Carbon Foam Catalyst in a SpinChem® Rotating Bed Reactor, *Topics in Catalysis* 59(13-14) (2016) 1165–1177. <https://doi:10.1007/s11244-016-0637-4>
23. Tangale, N. P., Niphadkar, P. S., Joshi, P. N., & Dhepe, P. L, Hierarchical K/LTL zeolite as solid base for aqueous phase hydrogenation of xylose to xylitol, *Microporous and Mesoporous Materials* (2018). <https://doi:10.1016/j.micromeso.2018.11.0>
24. Xia, H., Zhang, L., Hu, H., Zuo, S., & Yang, L, Efficient Hydrogenation of Xylose and Hemicellulosic Hydrolysate to Xylitol over Ni-Re Bimetallic Nanoparticle Catalyst, *Nanomaterials* 10(1) (2019) 73. <https://doi:10.3390/nano10010073>
25. Cai-Juan Liu, Ning-Ning Zhu, Jian-Gong Ma, and Peng Cheng, Toward Green Production of Chewing Gum and Diet: Complete Hydrogenation of Xylose to Xylitol over Ruthenium Composite Catalysts under Mild Conditions, *Research Article* (9) (2019). <https://doi.org/10.34133/2019/5178573>
26. Audemar, M., Ramdani, W., Junhui, T., Ifrim, A. R., Ungureanu, A., Jérôme, F., ... De Oliveira Vigier, K, Selective hydrogenation of xylose to xylitol over Co/SiO₂ catalysts, *ChemCatChem* (2020). <https://doi:10.1002/cctc.201901981>
27. Du, H., Ma, X., Jiang, M., Yan, P., Zhao, Y., & Conrad Zhang, Z, Efficient Ni/SiO₂ catalyst derived from nickel phyllosilicate for xylose hydrogenation to xylitol, *Catalysis Today* (2020). <https://doi:10.1016/j.cattod.2020.04.009>

28. Musci, J. J., Montaña, M., Rodríguez-Castellón, E., Lick, I. D., & Casella, M. L, Selective aqueous-phase hydrogenation of glucose and xylose over ruthenium-based catalysts: influence of the support, *Molecular Catalysis* 495 (2020) 111150. <https://doi:10.1016/j.mcat.2020.111150>
29. Sadier, A., Shi, D., Mamede, A.-S., Paul, S., Marceau, E., & Wojcieszak, R, Selective aqueous phase hydrogenation of xylose to xylitol over SiO₂-supported Ni and Ni-Fe catalysts: Benefits of promotion by Fe, *Applied Catalysis B: Environmental*, 298 (2021) 120564. <https://doi:10.1016/j.apcatb.2021.120564>
30. Yamaguchi, S., Mizugaki, T., & Mitsudome, T., Front Cover: Efficient D-Xylose Hydrogenation to D-Xylitol over a Hydrotalcite-Supported Nickel Phosphide Nanoparticle Catalyst (*Eur. J. Inorg. Chem.* 33/2021), *European Journal of Inorganic Chemistry* (33) (2021) 3314–3314. <https://doi:10.1002/ejic.202100603>
31. Carvalho, S. L. B. V., de Moraes Medeiros, E. B., de Souza Wanderley, A., Ribeiro, L. de M., da Silva, J. G., de Almeida Simões, I. T., ... de Lima Filho, N. M., Production of xylitol from acidic hydrolysates of lignocellulosic biomass by catalytic hydrogenation over a Ni–Ru/C catalyst, *Chemical Engineering Research and Design* 174 (2021) 11–18. <https://doi:10.1016/j.cherd.2021.07.025>
32. Naseeb Ullah, François Jérôme and Karine De Oliveira Vigier, Hydrogenation of Xylose to Xylitol in the Presence of Bimetallic Nanoparticles Ni₃Fe Catalyst in the Presence of Choline Chloride, *Catalysts* 12 (2022) 841. <https://doi.org/10.3390/catal12080841>
33. Lucas, N., Gurralla, L., & Halligudi, S. B. Efficacy of Octahedral Molecular Sieves for green and sustainable catalytic reactions, *Molecular Catalysis*, 490 (2020) 110966. <https://doi:10.1016/j.mcat.2020.110966>
34. Lv, M., Zhang, Y., Xin, Q., Yin, D., ShitaoYu, Liu, S., ... Liu, Y, Pd@Al-Containing Mesoporous Silica Yolk–Shell-Structured Nanospheres as High Performance Nanoreactors for the Selective Hydrogenolysis of

- Glucose to 1,2-Propylene glycol, *Chemical Engineering Journal* (2020) 125274. <https://doi:10.1016/j.cej.2020.125274>
35. Sánchez-Bastardo, N., & Alonso, E., Maximization of monomeric C5 sugars from wheat bran by using mesoporous ordered silica catalysts, *Bioresource Technology* 238 (2017) 379–388. <https://doi:10.1016/j.biortech.2017.04.062>
36. Perez, R. F., Albuquerque, E. M., Borges, L. E. P., Hardacre, C., & Fraga, M. A., Aqueous-phase tandem catalytic conversion of xylose to furfuryl alcohol over [Al]-SBA-15 molecular sieves, *Catalysis Science & Technology* (2019). <https://doi:10.1039/c9cy01235d>
37. López-Asensio, R., Jiménez Gómez, C., García Sancho, C., Moreno-Tost, R., Cecilia, J., & Maireles-Torres, P., Influence of Structure-modifying Agents in the Synthesis of Zr-doped SBA-15 Silica and Their Use as Catalysts in the Furfural Hydrogenation to Obtain High Value-added Products through the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction, *International Journal of Molecular Sciences* 20(4) (2019) 828. <https://doi:10.3390/ijms20040828>
38. Salakhum, S., Prasertsab, A., Klinyod, S., Saenlung, K., Witoon, T., & Wattanakit, C., Sustainable transformation of natural silica-rich solid and waste to hierarchical zeolites for sugar conversion to hydroxymethylfurfural (HMF), *Microporous and Mesoporous Materials*, 323 (2021) 111252. <https://doi:10.1016/j.micromeso.2021.111252>
39. Kusema, B. T., Faba, L., Kumar, N., Mäki-Arvela, P., Díaz, E., Ordóñez, S., ... Murzin, D. Y. Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst, *Catalysis Today* 196(1) (2012) 26–33. <https://doi:10.1016/j.cattod.2012.02.031>
40. Guo, X., Wang, X., Guan, J., Chen, X., Qin, Z., Mu, X., & Xian, M., Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts, *Chinese Journal of Catalysis* 35(5) (2014) 733–740. [https://doi:10.1016/s1872-2067\(14\)60077-2](https://doi:10.1016/s1872-2067(14)60077-2)

41. Li, X., Chen, G., Liu, C., Ma, W., Yan, B., & Zhang, J., Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 71 (2017) 296–308. <https://doi:10.1016/j.rser.2016.12.057>
42. Tangale, N. P., Niphadkar, P. S., Joshi, P. N., & Dhepe, P. L., KLTL–MCM-41 micro–mesoporous composite as a solid base for the hydrogenation of sugars, *Catalysis Science & Technology* (2018). <https://doi:10.1039/c8cy01716f>
43. Anutrasakda, W., & Pitakjakpipop, P., Performances of mesoporous silica-supported nickel phosphide nanocatalysts in the one-pot transformation of cellobiose to sorbitol, *Catalysis Today* (2020). <https://doi:10.1016/j.cattod.2020.02.025>
44. Haynes, T., Hubert, S., Carlier, S., Dubois, V., & Hermans, S., Influence of Water-Miscible Organic Solvent on the Activity and Stability of Silica-Coated Ru Catalysts in the Selective Hydrolytic Hydrogenation of Cellobiose into Sorbitol, *Catalysts* 10(2) (2020) 149. <https://doi:10.3390/catal10020149>
45. Yang, Y., Gu, H., Zhang, Q., Li, H., & Li, H., Ordered Mesoporous Ni–P Amorphous Alloy Nanowire Arrays: High-Efficiency Catalyst for Production of Polyol from Sugar, *ACS Applied Materials & Interfaces* (202). <https://doi:10.1021/acsami.0c07490>
46. P. Schmidt-Winkel, W.W. Lukens, D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows, *J Am Chem Soc* 121 (1999) 254–255. <https://doi.org/10.1021/ja983218i>.
47. Z. Kowalczyk, S. Jodzis, W. Raróg, J. Zieliński, J. Pielaszek, A. Presz, Carbon-supported ruthenium catalyst for the synthesis of ammonia. The effect of the carbon support and barium promoter on the performance, *Appl Catal A Gen* 184 (1999) 95–102. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00090-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00090-3).

48. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
49. X. Wang, G. Lan, H. Liu, Y. Zhu, Y. Li, Effect of acidity and ruthenium species on catalytic performance of ruthenium catalysts for acetylene hydrochlorination, *Catal Sci Technol* 8 (2018) 6143–6149. <https://doi.org/10.1039/c8cy01677a>.
50. J. Zhang, C. Li, H. Yuan, Y. Chen, Enhancement of aromatics production via cellulose fast pyrolysis over Ru modified hierarchical zeolites, *Renew Energy* 184 (2022) 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.11.103>.
51. S. Scirè, R. Fiorenza, A. Gulino, A. Cristaldi, P.M. Riccobene, Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over ZSM5 zeolites supported Ru catalysts: An investigation on the role of the support and the Ru particle size, *Appl Catal A Gen* 520 (2016) 82–91. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2016.04.011>.
52. T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.J. Chun, A. Fukuoka, Catalysis and characterization of carbon-supported ruthenium for cellulose hydrolysis, *Appl Catal A Gen* 407 (2011) 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.039>.
53. A. Aho, S. Roggan, K. Eränen, T. Salmi, D.Y. Murzin, Continuous hydrogenation of glucose with ruthenium on carbon nanotube catalysts, *Catal Sci Technol* 5 (2015) 953–959. <https://doi.org/10.1039/c4cy01088d>.
54. G. Araujo-Barahona, K. Eränen, J.P. Oña, D. Murzin, J. García-Serna, T. Salmi, Solid Foam Ru/C Catalysts for Sugar Hydrogenation to Sugar Alcohols-Preparation, Characterization, Activity, and Selectivity, *Ind Eng Chem Res* 61 (2022) 2734–2747. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.1C04501>.

55. P.O.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. Van Bekkum, Induction effects in liquid phase hydrogenation catalyzed by ruthenium on carbon, *Colloids and Surfaces* 3 (1981) 1–12. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(81\)80030-3](https://doi.org/10.1016/0166-6622(81)80030-3).
56. I.L. Simakova, Y.S. Demidova, E. V. Murzina, A. Aho, D.Y. Murzin, Structure Sensitivity in Catalytic Hydrogenation of Galactose and Arabinose over Ru/C Catalysts, *Catal Letters* 146 (2016) 1291–1299. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1752-3>.
57. A. Aho, S. Roggan, O.A. Simakova, T. Salmi, D.Y. Murzin, Structure sensitivity in catalytic hydrogenation of glucose over ruthenium, *Catal Today* 241 (2015) 195–199. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2013.12.031>.
58. T.N. Pham, A. Samikannu, A.R. Rautio, K.L. Juhasz, Z. Konya, J. Wärnä, K. Kordas, J.P. Mikkola, Catalytic Hydrogenation of d-Xylose Over Ru Decorated Carbon Foam Catalyst in a SpinChem® Rotating Bed Reactor, *Top Catal* 59 (2016) 1165–1177. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0637-4>.
59. G. Araujo-Barahona, A. Goicoechea-Torres, K. Eränen, R.-M. Latonen, T. Tirri, A. Smeds, D. Murzin, J. García-Serna, T. Salmi, Kinetic studies of solid foam catalysts for the production of sugar alcohols: Xylitol from biomass resources, *Chem Eng Sci* (2023) 119130. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2023.119130>.
60. G. Araujo-Barahona, K. Eränen, J.P. Oña, D. Murzin, J. García-Serna, T. Salmi, Solid Foam Ru/C Catalysts for Sugar Hydrogenation to Sugar Alcohols-Preparation, Characterization, Activity, and Selectivity, *Ind Eng Chem Res* 61 (2022) 2734–2747. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.1C04501>.
61. B. Tong, Z.C. Tan, Q. Shi, Y.S. Li, D.T. Yue, S.X. Wang, Thermodynamic investigation of several natural polyols (I): Heat capacities and thermodynamic properties of xylitol, *Thermochim Acta* 457 (2007) 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.02.022>.

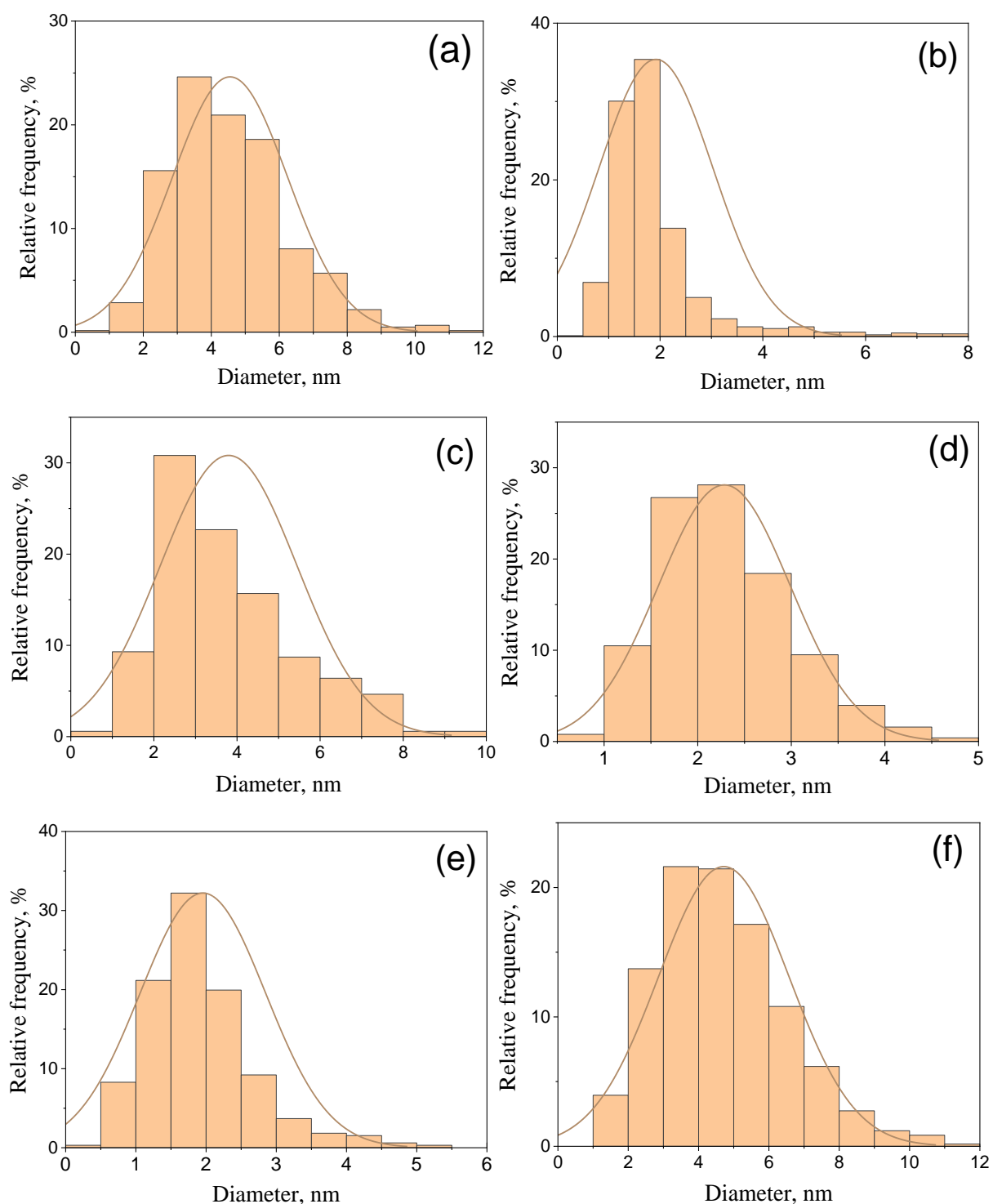
62. V.A. Sifontes Herrera, D.E. Rivero Mendoza, A.R. Leino, J.P. Mikkola, A. Zolotukhin, K. Eränen, T. Salmi, Sugar hydrogenation in continuous reactors: From catalyst particles towards structured catalysts, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 109 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2016.07.007>.
63. G. Araujo Barahona, K. Eränen, D. Murzin, J. García Serna, T. Salmi, Reaction mechanism and intrinsic kinetics of sugar hydrogenation to sugar alcohols on solid foam Ru/C catalysts – From arabinose and galactose to arabitol and galactitol, *Chem Eng Sci* 254 (2022) 117627. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2022.117627>.
64. A. Najarnezhadmashhadi, J. Wärnå, K. Eränen, H.L. Trajano, D. Murzin, T. Salmi, Modelling of kinetics, mass transfer and flow pattern on open foam structures in tubular reactors: Hydrogenation of arabinose and galactose on ruthenium catalyst, *Chem Eng Sci* 233 (2021) 116385. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2020.116385>.
65. E. Toukoniitty, J. Wärnå, D.Y. Murzin, T. Salmi, Modelling of transient kinetics in catalytic three-phase reactors: Enantioselective hydrogenation, *Chem Eng Sci* 65 (2010) 1076-1087. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.062>.
66. E. Toukoniitty, B. Ševčíková, P. Mäki-Arvela, J. Wärnå, T. Salmi, D.Y. Murzin, Kinetics and modeling of 1-phenyl-1,2-propanedione hydrogenation, *J Catal* 213 (2003) 7-16. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00025-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00025-8).
67. D.Yu. Murzin, V.Y. Konyukhov, M.I. Temkin, Liquid-phase hydrogenation of cyclohexene on platinum and palladium catalysts, *Kinetics and Catalysis* 29 (1988) 1-7.
68. M.I. Temkin, D.Yu. Murzin, N.V. Kul'kova, Kinetics and mechanism of liquid-phase hydrogenation, *Dokl.AN USSR* 303 (1988) 555–561.

69. G. Bergeret, P. Gallezot, Particle Size and Dispersion Measurements, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd ed., Wiley-VCH, 2008: pp. 738–765. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0038>.
70. J.W.M. Osterrieth, J. Rampersad, D. Madden, N. Rampal, L. Skoric, B. Connolly, M.D. Allendorf, V. Stavila, J.L. Snider, R. Ameloot, J. Marreiros, C. Ania, D. Azevedo, E. Vilarrasa-Garcia, B.F. Santos, X.H. Bu, Z. Chang, H. Bunzen, N.R. Champness, S.L. Griffin, B. Chen, R.B. Lin, B. Coasne, S. Cohen, J.C. Moreton, Y.J. Colón, L. Chen, R. Clowes, F.X. Coudert, Y. Cui, B. Hou, D.M. D'Alessandro, P.W. Doheny, M. Dincă, C. Sun, C. Doonan, M.T. Huxley, J.D. Evans, P. Falcaro, R. Ricco, O. Farha, K.B. Idrees, T. Islamoglu, P. Feng, H. Yang, R.S. Forgan, D. Bara, S. Furukawa, E. Sanchez, J. Gascon, S. Telalović, S.K. Ghosh, S. Mukherjee, M.R. Hill, M.M. Sadiq, P. Horcajada, P. Salcedo-Abraira, K. Kaneko, R. Kukobat, J. Kenvin, S. Keskin, S. Kitagawa, K. ichi Otake, R.P. Lively, S.J.A. DeWitt, P. Llewellyn, B. V. Lotsch, S.T. Emmerling, A.M. Pütz, C. Martí-Gastaldo, N.M. Padial, J. García-Martínez, N. Linares, D. Maspoch, J.A. Suárez del Pino, P. Moghadam, R. Oktavian, R.E. Morris, P.S. Wheatley, J. Navarro, C. Petit, D. Danaci, M.J. Rosseinsky, A.P. Katsoulidis, M. Schröder, X. Han, S. Yang, C. Serre, G. Mouchaham, D.S. Sholl, R. Thyagarajan, D. Siderius, R.Q. Snurr, R.B. Goncalves, S. Telfer, S.J. Lee, V.P. Ting, J.L. Rowlandson, T. Uemura, T. Iiyuka, M.A. van der Veen, D. Rega, V. Van Speybroeck, S.M.J. Rogge, A. Lamaire, K.S. Walton, L.W. Bingel, S. Wuttke, J. Andreo, O. Yaghi, B. Zhang, C.T. Yavuz, T.S. Nguyen, F. Zamora, C. Montoro, H. Zhou, A. Kirchon, D. Fairen-Jimenez, How Reproducible are Surface Areas Calculated from the BET Equation?, *Advanced Materials* 34 (2022) 2201502. <https://doi.org/10.1002/adma.202201502>.
71. J. Cejka, H. Bekkum van, A. Corma, F. Schuth, Introduction to Zeolite Science and Practice 3rd revised edition, 3rd ed., Elsevier, 2009.

72. A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials, *Langmuir* 30 (2014) 13266–13274. <https://doi.org/10.1021/la5026679>.
73. A. Galarneau, D. Mehlhorn, F. Guenneau, B. Coasne, F. Villemot, D. Minoux, C. Aquino, J.P. Dath, Specific Surface Area Determination for Microporous/Mesoporous Materials: The Case of Mesoporous FAU-Y Zeolites, *Langmuir* 34 (2018) 14134–14142. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02144>.
74. Y. Wu, X. Ren, Y. Lu, J. Wang, Rapid synthesis of zeolite MCM-22 by acid-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate, *Mater Lett* 62 (2008) 317–319. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.05.026>.
75. J.M.R. Gallo, C. Bisio, G. Gatti, L. Marchese, H.O. Pastore, Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis, *Langmuir* 26 (2010) 5791–5800. <https://doi.org/10.1021/la903661q>.
76. V. Zholobenko, C. Freitas, M. Jendrlin, P. Bazin, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, Probing the acid sites of zeolites with pyridine: Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients, *J Catal* 385 (2020) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.003>.
77. E.J.M. Hensen, D.G. Poduval, V. Degirmenci, D.A.J.M. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, M.S. Rigutto, J.A.R. Van Veen, Acidity characterization of amorphous silica-alumina, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 21416–21429. <https://doi.org/10.1021/jp309182f>.
78. D.J. Morgan, Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials, *Surface, and Interface Analysis* 47 (2015) 1072–1079. <https://doi.org/10.1002/sia.5852>.
79. J. Balcerzak, W. Redzyna, J. Tyczkowski, In-situ XPS analysis of oxidized and reduced plasma deposited ruthenium-based thin catalytic

- films, *Appl Surf Sci* 426 (2017) 852–855.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.248>.
80. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* 359 (1992) 710–712.
<https://doi.org/10.1038/359710a0>.
81. P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 2068–2079.
<https://doi.org/10.1021/cm950549a>.
82. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* (1979) 279 (1998).
<https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
83. S. Wu, Y. Han, Y.C. Zou, J.W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.Z. Liu, F.S. Xiao, Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 486–492.
<https://doi.org/10.1021/cm0343857>.
84. Q. Li, J. Yang, D. Feng, Z. Wu, Q. Wu, S.S. Park, C.S. Ha, D. Zhao, Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO₂ capture, *Nano Res* 3 (2010) 632–642.
<https://doi.org/10.1007/s12274-010-0023-7>.

Додатки



Рисинок S1. Розподіл частинок Ru за розміром для Ru/Si-MCM-41 (a), Ru/Al-MCM-41 (b), Ru/Si-SBA-15 (c), Ru/Al-SBA-15 (d), Ru /Al-MCF (e), Ru/C (f)

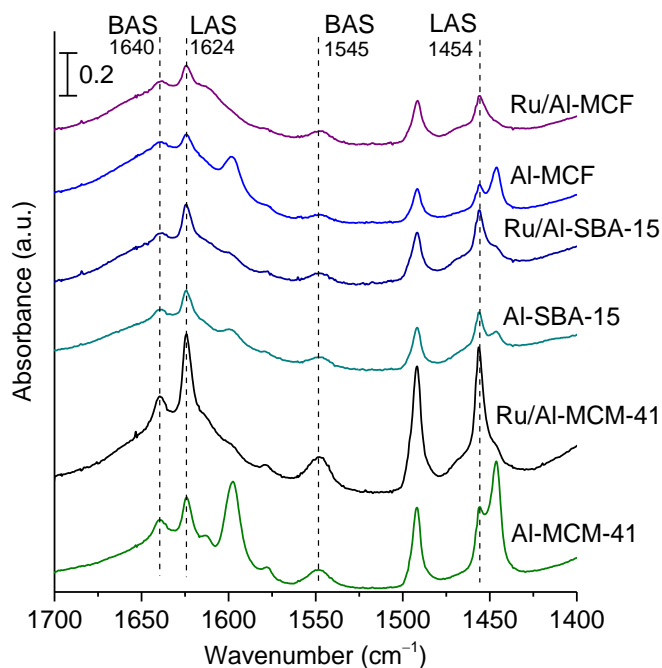


Рисунок S2 – FTIR-спектри піридину, адсорбованого в отриманих каталізаторах

Таблиця S1 – Кислотність каталізаторів, оцінена методом адсорбції піридину з ІЧ-спектральним аналізом

Каталізатори	C_B^a (mmol/g)				C_L^b (mmol/g)				C_Σ^c (mmol/g)	BAS/ LAS ^g
	W ^d	M ^e	S ^f	Total	W	M	S	Total		
Al-MCM-41	11	24	7	42	14	0	54	68	110	0.62
Ru/Al-MCM-41	12	22	10	44	4	12	60	76	120	0.58
Al-SBA-15	9	8	0	17	5	0	32	37	54	0.46
Ru/Al-SBA-15	9	6	7	22	16	0	46	62	84	0.36
Al-MCF	4	5	3	12	0	0	22	22	34	0.57
Ru/Al-MCF	0	8	16	24	4	3	36	43	67	0.55

^a Концентрація кислотного центру Бренстеда.

^b Концентрація кислотного центру Льюїса.

^c Загальна концентрація кислотного центру.

^d Слабкі кислотні центри – піридин десорбується в діапазоні 150–250°C.

^e Середньокислі центри – піридин десорбується в діапазоні 250–350°C.

^f Сильні кислотні центри – піридин залишається після десорбції при 350°C.

^g Відношення кислотних центрів Бренстеда до Льюїса.

Таблиця S2 – Підгонка параметрів даних XPS каталізатора Ru/Al-MCM-41 і комерційного Ru/C

Ru/Al-MCM-41 (Fresh)							
Peak	Peak Position (eV)	Area (a.u.)	FWHM (eV)	Gaussian-Lorentzian (%)	Doublet separation (eV)	Relative Ru composition	χ^2
Ru d _{5/2} (Ru _{metal})	279.79	9669	1.32	70	4.15	45 %	0.92
Ru d _{5/2} (RuO ₂)	280.88	4767	1.35	70	4.15	22 %	
Ru d _{5/2} (RuCl ₃)	281.91	3306	1.32	70	4.15	15 %	
Ru d _{5/2} (RuO _x)	282.72	3942	1.84	70	4.15	18 %	
C 1s (C-C)	285.46	657	1.30	70	-	-	
Ru/Al-MCM-41 (Used)							
Peak	Peak Position (eV)	Area (a.u.)	FWHM	Gaussian-Lorentzian (%)	Doublet separation (eV)	Relative Ru composition	χ^2
Ru d _{5/2} (Ru _{metal})	279.88	3302	1.47	70	4.15	30 %	0.35
Ru d _{5/2} (RuO ₂)	281.03	2967	1.56	70	4.15	27 %	
Ru d _{5/2} (RuCl ₃)	282.30	2408	2.08	70	4.15	22 %	
Ru d _{5/2} (RuX)	283.88	2280	1.77	70	4.15	21 %	
C 1s (C-C)	285.24	2199	1.63	67	-	-	
C 1s (C-OH)	286.44	1933	1.94	69	-	-	
π - π^* excitation	289.93	1711	3.59	100	-	-	
Ru/C commercial (Fresh)							
Peak	Peak Position (eV)	Area (a.u.)	FWHM	Gaussian-Lorentzian (%)	Doublet separation (eV)	Relative Ru composition	χ^2
Ru d _{5/2} (RuO ₂)	281.33	12514	1.30	70	4.15	63 %	3.7
Ru d _{5/2} (RuX)	282.91	7506	1.67	70	4.15	37 %	
C 1s (C-C)	284.66	132159	1.14	70	-	-	
C 1s (C-OH)	286.12	14810	1.44	100	-	-	
C 1s (C=OH)	287.67	23899	3.69	100	-	-	
π - π^* excitation	289.97	31699	6.03	100	-	-	
Ru/C commercial (Used)							
Peak	Peak Position (eV)	Area (a.u.)	FWHM	Gaussian-Lorentzian (%)	Doublet separation (eV)	Relative Ru composition	χ^2
Ru d _{5/2} (Ru _{metal})	280.46	2121	0.75	70	4.15	38 %	6.14
Ru d _{5/2} (RuO ₂)	281.33	3415	1.36	70	4.15	62 %	
C 1s (C-C)	284.65	48580	1.10	53	-	-	
C 1s (C-OH)	285.97	9112	1.91	100	-	-	
C 1s (C=OH)	287.69	5925	2.84	100	-	-	
π - π^* excitation	289.84	9009	4.88	100	-	-	

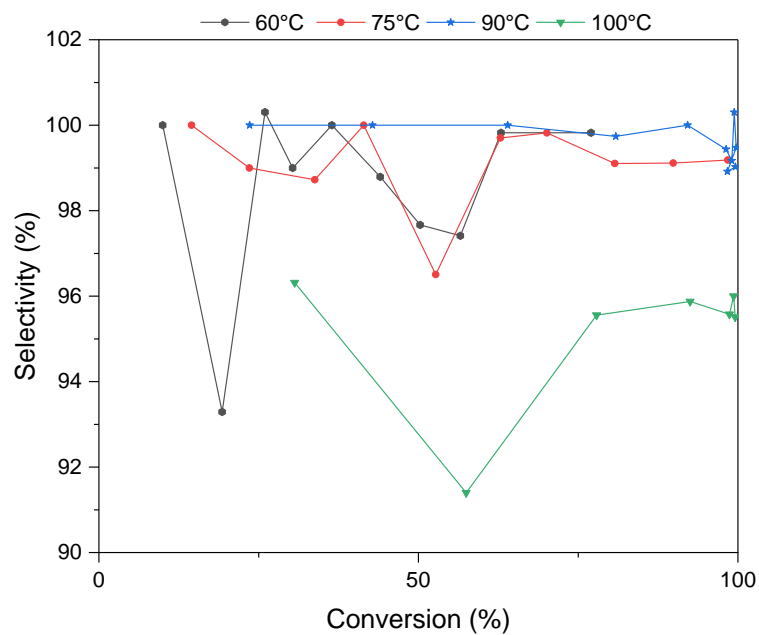


Рисунок S3 – Порівняння селективності ксиліту щодо конверсії при різних температурах для каталізатора Ru/Al-MCM-41 (0,2 г) при тиску водню 40 бар

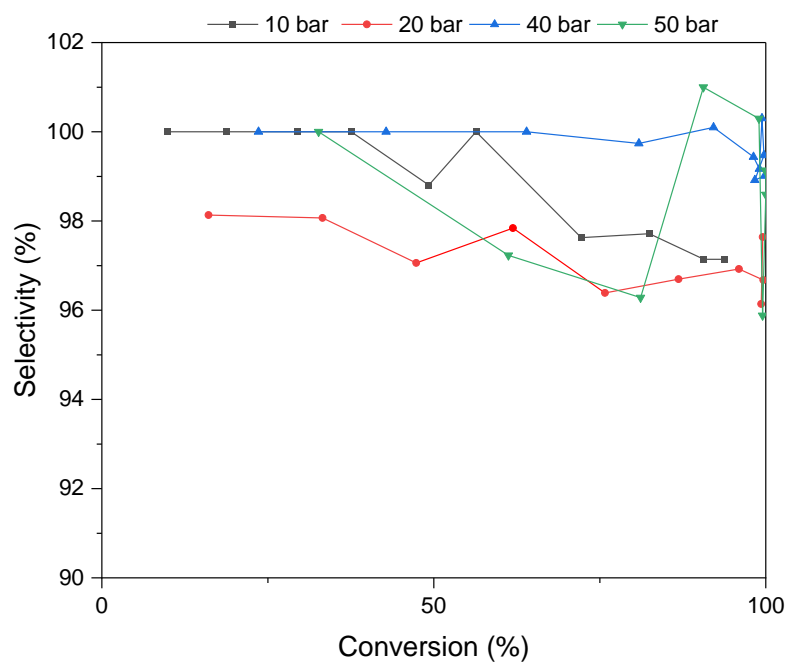


Рисунок S4 – Порівняння селективності ксиліту щодо конверсії при тисках водню для каталізатора Ru/Al-MCM-41 (0,2 г) при температурі 90°C

Внутрішня масопередача

Обмеження внутрішнього масопереносу перевіряли за допомогою критерію Вайса та Пратера (S1) для реакції нульового порядку.

$$\varphi = \frac{\overline{r_{obs}} \cdot L^2}{C_s \cdot D_e} < 6.0 \quad (S1)$$

Ефективний коефіцієнт масопередачі обчислювали за допомогою рівняння S2.

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{xylose,water} \quad (S2)$$

Де ε і τ - пористість і звивистість частинок каталізатора. Було використано крайній випадок $\varepsilon/\tau = 0,05$.

Коефіцієнт дифузії ксилози у воді при 90°C (363,15 K) оцінювали за допомогою рівняння на основі експериментальних даних, запропонованого Mogi et al. [1]. Де значення параметра: $A_{xylose} = 1.51 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $E = 18890 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, і $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Отримане значення $D_{xylose,water} = 2.90 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, тоді як ефективний коефіцієнт дифузії дорівнює $D_e = 1.45 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

$$D_{xylose,water} = D_{xylose} \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \quad (S3)$$

Нарешті, параметри у рівнянні S1 можна замінити такими значеннями: $\overline{r_{obs}} = 3.18 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (розраховується за інформацією з таблиці 2.1 у роботі та припущенням, що густина каталізатора становить $140 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$), $C_s = 130 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ (концентрація ксилози, використана в експериментах) і $L = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ (характерний розмір частинок каталізатора, визначений за допомогою SEM як максимальний діаметр частинок (**рисунок 3.1**)).

Отримане значення модуля Вайса становить $\varphi = 0.27$, що вказує на відсутність внутрішніх обмежень масопередачі.