

УДК 661.728

Investigation of the Process of Microcrystalline Cellulose Hydrogenation in the Water Medium in the Presence of Catalysts NiCu / SiO₂ and NiCuMo / SiO₂

**Boris N. Kuznetsov^{*a,b},
Victor I. Sharypov^a, Sergei V. Baryshnikov^a,
Natalia G. Beregovtsova^a and Vadim A. Yakovlev^c**
*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia
^bSiberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia
^cBoreskov Institute of Catalysis SB RAS
5 Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia*

Received 17.01.2016, received in revised form 24.03.2016, accepted 17.05.2016

The regularities of microcrystalline cellulose (MCC) hydrogenation in a water medium at 185 °C in the presence of NiCu / SiO₂ and NiCuMo / SiO₂ catalysts were studied.

It has been found that the preliminary mechanochemical treatment in the planetary mill AGO-2 reduces the degree of MCC crystallinity from 75 to 30 % and increases by 2 times the MCC conversion and the yield of soluble oligosaccharides in the process of catalytic hydrogenation. For all studied catalysts the increase of hydrogenation process duration from 1 to 5 hours rises the yield of sorbitol and 5-hydroxymethylfurfural and reduces the yield of glucose. The maximum yield of sorbitol (12 wt. %) was obtained in the presence of NiCuMo / SiO₂ catalyst.

Keywords: microcrystalline cellulose, hydrogenation, aqueous medium, catalysts, NiCu/SiO₂, NiCuMo/SiO₂, mechanochemical treatment, sorbitol, 5-hydroxymethylfurfural.

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-2-230-242.

Исследование процесса гидрирования микрокристаллической целлюлозы в среде воды в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂

**Б.Н. Кузнецов^{а,б}, В.И. Шарыпов^а,
С.В. Барышников^а, Н.Г. Береговцова^а, В.А. Яковлев^в**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

*^бСибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

*^вИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

Исследован процесс гидрирования микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в среде воды при 185 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂. Установлено, что предварительная механическая обработка МКЦ в планетарной мельнице АГО-2 снижает степень ее кристалличности с 75 до 30 % и увеличивает до двух раз конверсию МКЦ и выход водорастворимых олигосахаридов в процессе каталитического гидрирования.

Для всех исследуемых катализаторов увеличение продолжительности процесса гидрирования от 1 до 5 ч приводит к росту выхода сорбитола и 5-гидроксиметилфурфурола при одновременном снижении выхода глюкозы. Максимальный выход сорбитола (12 мас. %) получен в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, гидрирование, водная среда, катализаторы, NiCu/SiO₂, NiCuMo/SiO₂, мехобработка, сорбитол, 5-гидроксиметилфурфурол.

Введение

Основным структурным компонентом лигноцеллюлозной биомассы является непищевой полисахарид целлюлоза, содержание которого составляет в древесине около 50 мас. % [1]. Высокая упорядоченность структуры целлюлозы (степень кристалличности древесной целлюлозы в среднем составляет 60 %) определяет ее устойчивость к гидролизу, что затрудняет переработку целлюлозы в низкомолекулярные продукты. Предварительная обработка целлюлозы в энергонапряженных мельницах-активаторах разрушает ее кристаллическую структуру и позволяет повысить эффективность процессов получения из нее химических веществ и жидких топлив [2, 3].

Каталитический гидролиз целлюлозы при 180-190 °С в присутствии минеральных кислот используется для получения глюкозы и биоспиртов [4, 5]. Однако применение минеральных кислот (обычно серной кислоты) приводит к образованию значительных объемов

экологически опасных отходов и снижению сроков службы оборудования из-за сильной коррозии.

В последнее время в качестве альтернативы минеральным кислотам в процессах гидролиза лигноцеллюлозного сырья используют твердые кислотные катализаторы на основе оксидов кремния, алюминия, сульфатированных углеродных материалов, цеолитов и т.д. [6-9]. Образующаяся при гидролизе целлюлозы D-глюкоза может служить сырьем для получения более ценных продуктов, в частности 5-гидроксиметилфурфурола и сорбитола [10]. Производство D-сорбитола каталитическим гидрированием D-глюкозы имеет важное практическое значение, так как он широко используется в качестве добавок в продукты питания, в производстве лекарств (витамина С), в парфюмерной отрасли [11, 12].

Традиционные способы получения сорбитола представляют собой двухстадийный процесс. На первой стадии осуществляется гидролиз целлюлозы до глюкозы в присутствии минеральных кислот, затем глюкоза подвергается гидрированию. Для промышленного получения сорбитола в качестве катализатора гидрирования глюкозы часто используют никель Ренея, имеющий высокую каталитическую активность и низкую стоимость. Однако он легко подвергается выщелачиванию и быстрой дезактивации, что снижает эффективность его применения в процессе гидрирования [13].

В последние годы повышенное внимание привлекает процесс прямого превращения целлюлозы в сорбитол на бифункциональных катализаторах (one-pot-процесс) [14-17]. Механизм действия этих катализаторов заключается в деполимеризации целлюлозы до глюкозы на их кислотных центрах и гидрировании образующейся глюкозы на металлических центрах. При этом также протекают побочные реакции, такие как дегидратация и конденсация глюкозы, гидрогенолиз сорбитола. При температуре процесса ниже 190 °С вклад этих реакций незначителен, но скорость процесса гидролиза целлюлозы довольно низкая. Повышение температуры до 230-245 °С значительно (на два порядка) ускоряет гидролиз, но одновременно увеличивает скорость вторичных реакций [18, 19]. В этой связи процесс гидрирования целлюлозы в воде, как правило, проводят при температурах до 200 °С.

Использование в этом процессе катализаторов на основе металлов платиновой группы, нанесенных на различные подложки, позволяет достичь высоких выходов сорбитола [11-16]. Так, при тестировании цеолитных катализаторов, содержащих Ru, Ir, Pd, Rh, максимальный выход сорбитола (22 мас. %) был получен в случае Ru/цеолит, при содержании катализатора в смеси 43 % от массы целлюлозы, температуре процесса 180 °С и его продолжительности 24 ч [14]. В работе [15] использовали катализатор на основе Ru, нанесенного на SiO₂, Al₂O₃, H-ZSM-5. Выход сорбитола изменялся от 3,9 мас. % (Ru/SiO₂) до 36,1 мас. % (Ru/H-ZSM-5) при 170 °С, продолжительности процесса 24 ч и содержании катализатора 40 % от массы целлюлозы. Авторы [16] установили высокую эффективность катализатора, приготовленного осаждением наночастиц Ru на активированный углеродный носитель с последующей его обработкой H₂SO₄ (Ru/AC-SO₃H). В процессе конверсии МКЦ выход сорбитола составил 58,7 мас. % при температуре процесса 165 °С, продолжительности 24 ч и содержании катализатора 40 % от массы целлюлозы.

Недостатками катализаторов, содержащих благородные металлы, является их высокая стоимость, что делает актуальной разработку катализаторов превращения целлюлозы на основе менее дорогих металлов.

Наиболее часто с этой целью используют нанесенный на Al_2O_3 , SiO_2 или углеродные носители-никель либо его комбинации с другими металлами [17, 20-23]. Изучено прямое превращение целлюлозы в многоатомные спирты на катализаторе NiW/SiO_2 [20]. При температуре $245\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительности 1 час, содержании катализатора 10 % от массы целлюлозы выход сорбитола составил 3,4 мас. % [20]. При использовании катализаторов на основе Ni, нанесенного на различные подложки, зарегистрировано образование таких продуктов, как глицерин (13 мас. %), этиленгликоль (5,7 мас. %), сорбитол (12 мас. %) при $190\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительности процесса 4 ч и содержании катализатора 50 % от массы целлюлозы [17].

В данной работе исследовано гидрирование микрокристаллической целлюлозы в воде в присутствии катализаторов $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$, хорошо зарекомендовавших себя в гидроокисенации жидких продуктов пиролиза биомассы [24].

Экспериментальная часть

В экспериментах использована микрокристаллическая целлюлоза марки ВИВАПУР 101 (Вайсенборн, ФРГ). Размер частиц МКЦ, по данным производителя, 32-100 мкм. Катализаторы $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$ приготовлены по методике, описанной в работе [25]. Их состав и характеристики приведены в табл. 1.

Смесь МКЦ и катализатора подвергали предварительному активированию в течение 30 мин в мельнице-активаторе АГО-2 аналогично [26]. Количество катализатора в смеси варьировали от 15 до 100 % от массы навески МКЦ..

Процесс гидрирования МКЦ в воде проводили в автоклаве (Autoclave Engineers, USA) объемом 300 мл. Навеску МКЦ 1 г (либо ее смесь с катализатором) и дистиллированную воду (гидромодуль 50) загружали в автоклав. Автоклав герметизировали, продували аргоном для удаления воздуха, заполняли водородом до давления 4,0 МПа и нагревали. Реакция осуществлялась при постоянном перемешивании (850 об/мин) при температуре $185\text{ }^\circ\text{C}$. Предварительные опыты показали, что с ростом температуры процесса до $250\text{ }^\circ\text{C}$ увеличивалась интенсивность образования кокса на катализаторе. Понижение температуры процесса ниже $185\text{ }^\circ\text{C}$ приводило к заметному снижению степени конверсии МКЦ. Продолжительность процесса после достижения рабочей температуры варьировали от 1 до 5 ч. После завершения процесса продукты превращения количественно извлекали из автоклава и фильтровали на бумажном фильтре, затем измеряли объем фильтрата. Фильтр с твердым остатком высушивали до постоянной массы

Таблица 1. Состав и текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	Состав катализатора, мас. %	Удельная поверхность Суд., м ² /г	Объем пор V, см ³ /г
$NiCu/SiO_2$	Ni-56; Cu-8,2; Si-18,2; $T_{восст.} = 500\text{ }^\circ\text{C}$	244,2	0,27
$NiCuMo/SiO_2$ 20*	Ni-46; Cu-6,7; Mo-11,7; Si-15; $T_{восст.} = 500\text{ }^\circ\text{C}$	109,4	0,23
$NiCuMo/SiO_2$ 30*	Ni-41; Cu-6; Mo-11,7; Si-13,3; $T_{восст.} = 500\text{ }^\circ\text{C}$	104,3	0,22

*Числа в шифрах образцов, содержащих Mo, соответствуют массовому соотношению $Mo \times 100 / (Mo + Ni)$ в катализаторе.

при температуре 105 °С. Степень конверсии МКЦ рассчитывали как отношение массы МКЦ, перешедшей в водный раствор, к общей массе навески с учетом массы катализатора. Из полученного водного раствора отбирали аликвотные пробы для определения сорбитола, глюкозы, 5-ГМФ, фурфурола и леулиновой кислоты.

Далее определяли выход водорастворимых олигосахаридов. С этой целью аликвоту отфильтрованного гидролизата помещали в предварительно взвешенный широкий бюкс и испаряли воду при комнатной температуре под вакуумом до постоянной массы твердого остатка. Остаток подвергали гидролизу серной кислотой [27], затем рассчитывали в нем массовое содержание глюкозы с учетом объемов водного раствора продуктов превращения МКЦ и аликвоты, взятой на анализ. Выход водорастворимых олигосахаридов в % от массы загружаемой в реактор целлюлозы определяли по формуле:

$$\text{Выход олигосахаридов} = \frac{M_r}{M_{ц}} \times 100\%,$$

где M_r – массовое содержание глюкозы в остатке, мг; $M_{ц}$ – исходное массовое содержание целлюлозы в реакционной смеси, мг [27].

Содержание глюкозы и сорбитола в водной фракции продуктов превращения МКЦ устанавливали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа VARIAN-450 GC с пламенно-ионизационным детектором. Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [28] с образованием триметилсилильных производных.

Выход глюкозы или сорбитола в % от массы исходной МКЦ определяли по формуле:

$$\text{Выход} = \frac{C \times V_r}{M_{ц}} \times 100\%,$$

где C – концентрация глюкозы (сорбитола), определенная в гидролизате хроматографическим методом, мг/мл; V_r – объем гидролизата после разгрузки автоклава, мл; $M_{ц}$ – исходное массовое содержание целлюлозы в реакционной смеси, мг [29].

За результат определения принимали среднее трех параллельных определений. Допустимое расхождение между результатами параллельных определений не превышало 0,5 %.

Определение количественного содержания фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и 4-оксопентановой (леулиновой) кислоты в водном растворе продуктов превращения МКЦ проводили методом ВЭЖХ с использованием жидкостного микроколоночного хроматографа «Миличром А-02» (ЗАО Институт хроматографии «Эконова», г. Новосибирск) со спектрофотометрическим сканирующим детектором УФ-диапазона (190-360 нм) [30]. Концентрацию (мг/мл) фурфурола, 5-ГМФ и леулиновой кислоты в пробе, введенной в хроматограф, рассчитывали автоматически с применением программы сбора и обработки хроматографической информации «Мультихром-СПЕКТР»®.

Электронные снимки твердых образцов получали с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM ТМ-3000 (Hitachi, Япония). Рентгенофазовый анализ образцов МКЦ проводили на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{CuK}\alpha$ 1,54Å⁰, в диапазоне углов $2\theta = 5-55^\circ$.

Обработку профилей дифракционных максимумов осуществляли с помощью программы New-Profile.

Результаты и обсуждение

Механическая обработка в АГО сухой смеси МКЦ и катализатора приводит к уменьшению размера частиц МКЦ (до 5-15 мкм) (рис. 1). По данным РФА, механохимическое активирование МКЦ сопровождается следующими изменениями в дифрактограммах: уменьшается интенсивность пика с индексом 002, происходит его уширение и смещение в область малых углов. Проведенные расчеты показывают, что индекс кристалличности МКЦ снижается с 75 до 30 %.

Установлено, что при продолжительности процесса гидрирования в воде исходной МКЦ 1 ч степень ее конверсии не превышает 13 мас. %, причем не наблюдалось образования сорбитола (табл. 2). Предварительная мехактивация МКЦ увеличивает степень ее

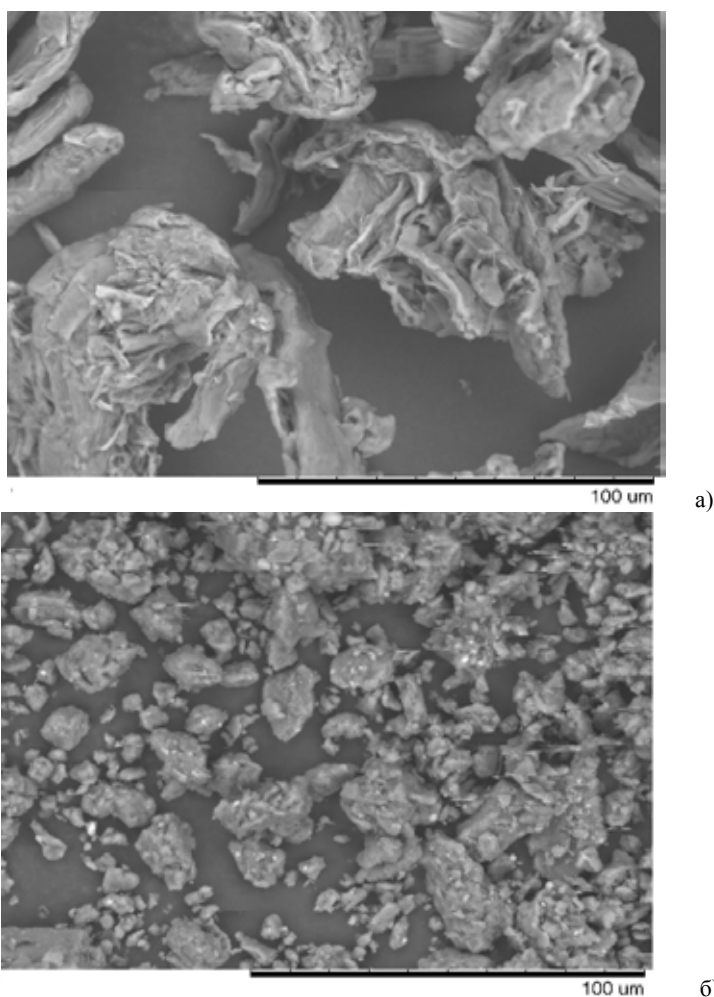


Рис. 1. СЭМ-изображение МКЦ до обработки в АГО-2 (а) и после обработки в АГО-2 совместно с катализатором NiCuMo/SiO₂ 30 (б). Содержание катализатора 15 % от массы МКЦ

конверсии и выход водорастворимых олигосахаридов при гидрировании в водной среде (табл. 2).

Под действием Ni-содержащих катализаторов происходит значительное (до 2 раз) увеличение конверсии мехактивированной МКЦ и выхода водорастворимых олигосахаридов. При продолжительности процесса гидрирования 1 ч максимальные значения конверсии (47 мас. %), выхода олигосахаридов (36,9 мас. %) и глюкозы (10,7 мас. %) наблюдаются в случае использования катализатора NiCu/SiO₂. Увеличение продолжительности процесса до 5 ч приводит к значительному росту выхода сорбитола (более чем в 10 раз) для всех исследованных катализаторов. При этом доля олигосахаридов в продуктах составляет 33,5–36,0 мас. %, а глюкоза обнаружена лишь в незначительных количествах.

Введение молибдена в состав никелевых катализаторов приводит к увеличению выхода сорбитола до 7,3 мас. %. Выход 5-ГМФ, фурфурола и левулиновой кислоты незначителен при продолжительности процесса гидрирования МКЦ в течение 1 ч (табл. 3).

Увеличение продолжительности процесса до 5 ч приводит к росту выхода 5-ГМФ до 2,5–3,9 мас. %. Сопоставляя эти результаты с данными табл. 2, можно отметить, что выход сорбитола примерно в 2 раза больше (4,8–7,3 мас. %), чем выход 5-ГМФ. Следовательно, в этом временном интервале образующаяся при гидролизе МКЦ глюкоза гидрируется в сорбитол с большей скоростью, чем изомеризуется во фруктозу, которая затем дегидрируется до 5-ГМФ (рис. 2). С учетом литературных данных [17] процесс гидрирования МКЦ в водной среде в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ можно описать схемой, представленной на рис. 2.

Таблица 2. Влияние состава Ni-содержащих катализаторов на их каталитические свойства в гидрировании мехактивированной МКЦ в водной среде при 185 °С (содержание катализатора – 15 % от массы целлюлозы)

Образец	Степень конверсии, мас. %	Выход водорастворимых продуктов, мас. %		
		олигосахариды	сорбитол	глюкоза
Продолжительность процесса 1 ч				
Исходная МКЦ*	13	9,4	н.о.**	1,3
МКЦ	21	16,6	0,1	1,8
МКЦ + NiCuMo/SiO ₂ 30	38	29,9	0,6	7,4
МКЦ + NiCuMo/SiO ₂ 20	44	34,4	0,4	7,6
МКЦ + NiCu/SiO ₂	47	36,9	0,4	10,7
Продолжительность процесса 5 ч				
МКЦ	30	13,4	0,5	н.о.
МКЦ + NiCuMo/SiO ₂ 30	49	36,0	7,3	0,1
МКЦ + NiCuMo/SiO ₂ 20	54	33,5	6,1	0,1
МКЦ + NiCu/SiO ₂	57	34,7	4,8	1,2
МКЦ + NiCu/SiO ₂ *	37	16,2	0,8	0,9

* не активирована в АГО.

** н.о. – не обнаружено.

Таблица 3. Выход 5-ГМФ, фурфурола и левулиновой кислоты при гидрировании мехактивированной МКЦ в водной среде при 185 °С в присутствии Ni-содержащих катализаторов (содержание катализатора 15 % от массы целлюлозы)

Образец	Выход продуктов, мас. %		
	5-ГМФ	Фурфурол	Левулиновая кислота
Продолжительность процесса 1 ч			
Исходная МКЦ*	0,1	н.о.**	н.о
МКЦ	0,2	н.о	н.о
МКЦ + NiCuMo/SiO ₂ 30	0,3	0,1	0,1
МКЦ + NiCuMo/SiO ₂ 20	0,4	0,1	0,1
МКЦ + NiCu/SiO ₂	следы	следы	0,1
Продолжительность процесса 5 ч			
МКЦ	2,3	0,4	0,2
МКЦ + NiCuMo/SiO ₂ 30	3,9	1,2	1,0
МКЦ + NiCuMo/SiO ₂ 20	2,8	0,9	0,9
МКЦ + NiCu/SiO ₂	2,5	0,6	0,8
МКЦ + NiCu/SiO ₂ *	0,9	0,7	0,3

* не активирована в АГО.

** н.о. – не обнаружено.



Рис. 2. Схема превращения МКЦ в процессе ее гидрирования в воде в присутствии Ni-содержащих катализаторов

Из литературных источников известно [31, 32], что в процессах гидролиза целлюлозы высокие выходы гидролизатов достигаются при использовании твердых кислотных катализаторов в количествах, сопоставимых с массой используемого сырья. Установлено, что с увеличением массы катализатора NiCuMo/SiO₂ 30 в смеси от 15 до 100 % от массы МКЦ, степень

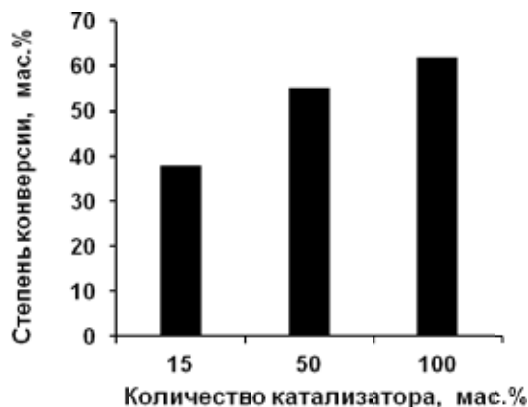


Рис. 3. Влияние количества катализатора NiCuMo/SiO₂ 30 на конверсию МКЦ в процессе ее гидрирования в воде (1 ч, температура 185 °С)

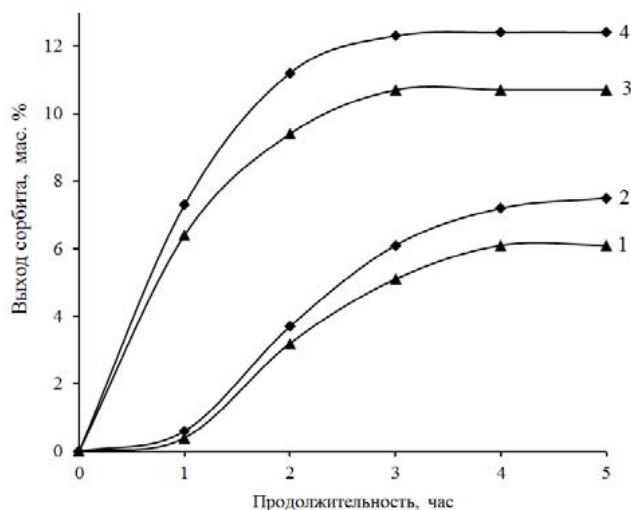


Рис. 4. Влияние продолжительности процесса гидрирования МКЦ в воде при 185 °С на выход сорбитола: 1 – NiCuMo /SiO₂ 20 (15 мас. %); 2 – NiCuMo/SiO₂ 30 (15 мас. %); 3 – NiCu/SiO₂ (100 мас. %); 4 – NiCuMo/SiO₂ 30 (100 мас. %)

ее конверсии возрастает от 38 до 62 мас. % (рис. 3). При этом также наблюдается существенное возрастание выхода сорбитола (рис. 4). Полученные результаты по выходу сорбитола сопоставимы с имеющимися в литературе данными по гидролитическому гидрированию целлюлозы на более дорогом катализаторе Pt/ γ -Al₂O₃ [33]. В этой работе выход сорбитола достигает 15 мас. % в присутствии катализатора, взятого в количестве 42 мас. % (на массу целлюлозы) при продолжительности процесса 24 ч. Для катализатора NiCuMo/SiO₂ 30 выход сорбитола (12 мас. %) выше, чем в аналогичном процессе для известного катализатора Ni/AC-SO₃H (1,8 мас. %) [16].

Содержание катализатора в смеси оказывает влияние на динамику выхода сорбитола (рис. 4). Так, при содержании катализатора 15 % от массы МКЦ, максимальный выход сорбито-

ла достигается при продолжительности процесса 4–5 ч. При увеличении содержания катализатора в смеси до 100 мас. % максимальный выход сорбитола достигается через 3 ч.

Заключение

Исследованы каталитические свойства в процессе гидрирования в водной среде мехактивированной микрокристаллической целлюлозы в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂. Установлено, что при гидрировании исходной МКЦ при 185 °С в течение 1 ч степень ее конверсии не превышает 13 мас. %, причем образования сорбитола практически не наблюдается.

Предварительная механическая обработка МКЦ в мельнице-активаторе АГО-2 существенно (с 75 до 30 %) снижает степень ее кристалличности и увеличивает выход водорастворимых олигосахаридов при гидрировании МКЦ в водной среде при 185 °С.

Под действием Ni-содержащих катализаторов происходит значительное (до 2 раз) увеличение конверсии мехактивированной МКЦ и выхода водорастворимых олигосахаридов. Для всех исследованных катализаторов увеличение продолжительности процесса гидрирования от 1 до 5 ч приводит к росту выхода сорбитола и 5-ГМФ при одновременном снижении выхода глюкозы. Образующиеся продукты содержат 33,5–36,0 мас. % олигосахаридов, а также примеси фурфурола и левулиновой кислоты.

По результатам изучения состава продуктов каталитического гидрирования МКЦ в водной среде на катализаторах NiCuMo/SiO₂ можно предполагать, что образующаяся при гидролизе МКЦ глюкоза гидрируется в сорбитол с большей скоростью, чем изомеризуется во фруктозу, которая затем дегидрируется до 5-ГМФ.

Полученные результаты по выходу сорбитола сопоставимы с имеющимися в литературе данными по гидролитическому гидрированию целлюлозы на более дорогом катализаторе Pt/C-Al₂O₃. При этом выход сорбитола для катализатора NiCuMo/SiO₂ 30 (12 мас. %) выше, чем в аналогичном процессе для известного катализатора Ni/AC-SO₃H (1,8 мас. %).

Образцы МКЦ и катализаторов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM TM-3000 (Hitachi Япония) Красноярского научного центра.

Список литературы

1. Fengel D., Wegener G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter De Gruyter: Berlin. 1984. 613 p.
2. Hick S.M., Griebel C., Restrepo D.T., Truitt J.H., Buker E.J., Bylda C., Blair R.G. Mechano catalysis for biomass-derived chemicals and fuels. *Green Chem.* 2010. N.12. P. 468–474.
3. James S.L., Adams C.J., Bolm C., Braga D., Collier P., Friscic T., Grepioni F., Harris K.D.M., Hyett G., Jones W., Krebs A., Mack J., Maini L., Orpen A.G., Parkin I.P., Shearouse W. C., Steedk J.W., Waddelli D.C. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 2012. V.41. P.413–447.
4. Centi G., Lanzafame P., Perathoner S. Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials. *Catal. Today.* 2011. V. 167. P. 14-30.

5. Menon V., Rao M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012. V. 38. P. 522-550.
6. Suganuma, S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 12787-12793.
7. Onda A., Ochi T., Yanaqisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chem.* 2008. V. 10. P. 1033–1037.
8. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Hydrolysis of Cellulose Selectively into Glucose Over Sulfonated Activated-Carbon Catalyst under Hydrothermal Conditions. *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 801-807.
9. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. *Chem. Comm.* 2010. V. 46. P. 6935 – 6937.
10. Gallo J.M.R., Green D.M. Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts. *Chem.* 2013. V.15. P.85-90.
11. You S.J., Baek I.G., Kim Y.T., Jeong K. E., Chae H.J., Kim W., Kim C.U., Jeong S.Y., Kim J., Chung Y.M., Oh S.H., Park E.D. Direct conversion of cellulose into polyols or over Pt/Na (H)-ZSM-5. *Korean J. Chem. Eng.* 2011. V.28. P. 744–750.
12. Luo C., Wang S., Liu H. Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water. *Angew. Chem. Int.* 2007. V.46. P. 7636–7639.
13. Hoffer B.W, Crezee E., Devred F., Mooijman P.R.M. Sloof W.G., Kooyman P.J., van Langeveld A.D., Kapteijn F., Moulijn J.A. The role of the active phase of Raney-type Ni-catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. *Applied Catalysis A: General*. 2003. V.253. P.437–452.
14. Negoï A., Triantafyllidis K., Parvulescu V.I., Coman S.M. The hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol over M (Ru, Ir, Pd, Rh)-BEA-zeolite catalysts. *Catalysis Today*. 2014. V.223. P.122–128.
15. Xi J., Zhang Y., Xia Q., Liu X., Ren J., Lu G., Wang Y. Direct conversion of cellulose into sorbitol with high yield by a novel mesoporous niobium phosphate supported Ruthenium bifunctional catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 459. P.52 – 58.
16. W. Han J.W., Lee H. Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution. *Catalysis Communications*. 2012. V.19. P.115-118.
17. Liang G., He L., Cheng H., Li W., Li X., Zhang C., Yu Y., Zhao F. The hydrogenation/dehydrogenation activity of supported Ni catalysts and their effect on hexitols selectivity in hydrolytic hydrogenation of cellulose. *Journal of Catalysis*. 2014. V.309. P. 468–476.
18. Geboers J., Vyver S.V., Carpentier K., Blochouse K., Jacobs P., Sels B. Efficient catalytic conversion of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropolyacids and Ru on carbon. *Chemical Communications Issue*. 2010. V.20. P. 3577-3579.
19. Fukuoka A., Dhepe P.L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2006. V.45. P. 5161-5163.
20. You S. J., Baek I.G., Park E.D. Hydrogenolysis of cellulose into polyols over Ni/W/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2013. V.466. P. 161 – 168.

21. Van de Vyver S., Geboers J., Schutyser W., Dusselier M., Eloy P., Dornez E., Won Seo J., Courtin C.M., Gagneaux E.M., Jacobs P.A., Sels B.F. Tuning the Acid/Metal Balance of Carbon Nanofiber-Supported Nickel Catalysts for Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose. *Chem. Sus. Chem.* 2012. V. 5. P.1549 – 1558.

22. Wang X., Meng L., Wu F., Jiang Y., Wang L., Mu X. Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts. *Green Chem.* 2012. V.14. P. 758-765.

23. Van de Vyver S., Geboers J., Dusselier M., Schepers H., Vosch T., Zhang L., Van Tendeloo G., Jacobs P.A., Sels B.F. Selective bifunctional catalytic conversion of cellulose over reshaped Ni particles at the tip of carbon nanofibers. *Chem. Sus. Chem.* 2010. V.3. P. 698-701.

24. Bykova M.V., Ermakov D.Yu., Khromova S.A., Smirnov A.A., Lebedev M.Yu., Yakovlev V.A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol. *Catalysis Today.* 2014. V.220– 222. P. 21– 31.

25. Ermakova, M.A., Ermakov, D.Y. High-loaded nickel–silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol-gel: route: structure and catalytic behavior. *Applied Catalysis A: General.* 2003. V. 245. P. 277-288.

26. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Жижаев А.М., Восмерилов А.В., Кузнецов Б.Н. Изучение термического превращения механохимически активированной древесины осины в присутствии высококремнеземного цеолитного катализатора. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* 2015. Т.8. №2. С.190-201. [Sharypov V. I., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Zhyzhaev A.M., Vosmerikov A.V., Kuznetsova B.N. The Study of Thermal Conversion of Mechanically Activated Aspen Wood in the Presence of High-Silica Zeolite Catalyst. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2015. V.8. №2. P.190-201].

27. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320с. [Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. M.: Ecology, 1991. 320 p.]

28. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses. *J. Chromatogr. B.* 2011. V. 879. P. 1226–1240.

29. Wang H., Zhang C., He H., Wang L. Glucose production from hydrolysis of cellulose over a novel silica catalyst under hydrothermal conditions. *J Environmental Sci.* 2012. V.24. P. 473 – 478.

30. Барам. Г.И. Развитие метода микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии и его применение для исследования объектов окружающей среды. 100 лет хроматографии. Отв. ред. Руденко Б. А. – М.: Наука, 2003, С.32 – 45. [Baram G.I. Development of the microcolumn high performance liquid chromatography and its application to the study of the environment. (In the book: 100 years of chromatography. Ed. Rudenko B.A. – M.: Science, 2003. 739 p.) P. 32 – 45.]

31. Lanzafame P., Temi D.M., Perathoner S., Spadaro A.N, Centi G. Direct conversion of cellulose to glucose and valuable intermediates in mild reaction conditions over solid acid catalysts. *Catalysis Today.* 2012. V.179. P.178–184.

32. Potvin J., Sorlien E., Hegner J., De Boef B., Lucht B. L. Effect of NaCl on the conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid supported acid catalysis. *Tetrahedron Letters.* 2011. V. 52. P. 5891–5893.

33. Jollet V., Chambon F., Rataboul F., Cabiac A., Pinel C., Guillon E., Essayem N. Non-catalyzed and Pt/ γ -Al₂O₃-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution–conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose. *Green Chem.* 2009. V.11. P. 2052–2060.