

## 研究简报

Ru/ CNT 催化纤维二糖加氢制备山梨醇的  
机理及动力学谭雪松<sup>1,2</sup>, 庄新妹<sup>1</sup>, 邓卫平<sup>2</sup>, 张庆红<sup>2</sup>, 王野<sup>2</sup>, 袁振宏<sup>1</sup><sup>1</sup> 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;<sup>2</sup> 厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

关键词: 钌; 碳纳米管; 纤维二糖; 催化加氢; 机理; 动力学

中图分类号: TQ 032 41

文献标识码: A

文章编号: 0438- 1157 (2010) 10- 2579- 06

## Mechanism and kinetics of cellobiose hydrogenation catalyzed by Ru/ CNT

TAN Xuesong<sup>1,2</sup>, ZHUANG Xinshu<sup>1</sup>, DENG Weiping<sup>2</sup>,ZHANG Qinghong<sup>2</sup>, WANG Ye<sup>2</sup>, YUAN Zhenhong<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Guangzhou Institute of Energy Conversion, Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; <sup>2</sup> State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** The production of chemicals or fuels from renewable biomass resources especially cellulose has attracted much attention because of the worldwide demand for less dependence on fossil resources. However, the direct utilization of cellulose is still a challenge because of its robust crystalline structure. Herein, the hydrogenation of cellobiose, a typical cellulose, over carbon nanotube supported ruthenium catalyst (Ru/ CNT) was reported. The mechanism of cellobiose conversion was proposed and the kinetic equation was obtained. Based on the kinetic experiments carried out in the range 120–185 °C under 5.0 MPa H<sub>2</sub>, the reaction rate constants and activation energies of each reaction step in cellobiose hydrogenation were obtained with MATLAB, in which the activation energy for hydrolysis and hydrogenolysis of cellobiose was estimated as 147.1 kJ · mol<sup>-1</sup> and 71.2 kJ · mol<sup>-1</sup>, respectively. The obtained kinetic model and some general rules on the catalytic hydrogenation of cellobiose may provide important data for efficient utilization of cellulose.

**Key words:** Ru; CNT; cellobiose; hydrogenation; mechanism; kinetics

## 引 言

化石资源的日益枯竭, 使得人们对从可再生

物质资源合成化学品和燃料的研究给予了广泛关注<sup>[1,2]</sup>。木质纤维素是地球上分布最广、产量最多的生物质资源之一。纤维素由葡萄糖通过 β-1,4 糖

2010- 01- 28 收到初稿, 2010- 03- 16 收到修改稿。

联系人及第一作者: 谭雪松 (1985-), 男, 硕士, 助理研究员。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20625310, 20773099, 20873110)。

Received date: 2010- 01- 28.

Corresponding author: TAN Xuesong, tanxs@ms.giec.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20625310, 20773099, 20873110).

苷键连接而成, 其分子的刚性结构和高度结晶性使其成为最难转化的多糖<sup>[3]</sup>。目前通过高温气化或热解转化纤维素为合成气等燃料的工艺过程已经建立<sup>[4]</sup>。但在温和条件下通过平台分子继而生成油品或化学品的过程还有待开发。山梨醇是纤维素转化中有价值的平台分子之一, 可以在较温和条件下通过水汽重整和费托合成等方法合成烷烃燃油和化学品<sup>[5-6]</sup>。因而, 对纤维素催化加氢制备山梨醇的研究将有助于纤维素的有效利用。Fukuoka 等<sup>[7]</sup>报道了在水相体系下, 铂/氧化铝催化剂催化纤维素加氢制备山梨醇的反应, 在 190 °C 反应 24 h, 山梨醇的收率为 25%。Liu 等<sup>[8]</sup>利用高温水形成的独特酸性性质, 以钨/活性炭为催化剂, 245 °C 反应得到山梨醇, 收率为 30%。Deng 等<sup>[9]</sup>利用碳纳米管优异的氢吸脱附与溢流性质, 以 Ru/CNT 为催化剂, 在 185 °C 反应 24 h, 山梨醇收率达到 36%。虽然在催化纤维素加氢制山梨醇的研究方面已取得一定成果, 但山梨醇收率不高 (< 40%), 高效催化体系依旧缺乏, 开展相关基础研究仍十分必要。纤维二糖是纤维素的次级结构单元, 由两个葡萄糖通过  $\beta$ -1, 4 糖苷键连接而成。由于纤维二糖结构与纤维素类似, 且易于溶解, 故可用于研究纤维素转化的模型分子<sup>[10-11]</sup>。

本研究考察了以 Ru/CNT 为催化剂, 水相条件下催化纤维二糖加氢制备山梨醇的反应。推导了纤维二糖转化反应机理, 建立了纤维二糖催化加氢反应的动力学模型, 可为纤维素的催化加氢研究提供指导。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

Ru/CNT 催化剂采用浸渍法制备, 负载量为 1% (质量分数); 纤维二糖、葡萄糖、山梨醇和甘露醇均为分析纯, Alfa Aesar; 3- $\beta$ -D-吡喃糖醇 (D-glucitol), 实验室自制。

### 1.2 实验方法

实验在体积为 75 ml 的带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中进行。向釜中加入 0.02 g Ru/CNT 催化剂和 20 ml 浓度为 24 mmol · L<sup>-1</sup> 的纤维二糖溶液。密闭反应釜后, 充入 5 MPa 氢气, 将反应釜放入已升温的油浴中反应。当反应釜内温度达到设定温度后, 反应开始计时。待反应完毕后, 冰水冷却, 离心去除催化剂。在反应过程中, 反应釜内

温度与设定实验温度相差小于 3 °C, 釜压的变化为 5.0 (25 °C) ~ 8.2 (185 °C) MPa。

### 1.3 分析方法

采用高效液相色谱外标法测定纤维二糖加氢反应中产物含量。色谱分析条件: TransgenomicTM CARBONSep CHO-620 色谱柱 (10  $\mu$ m, 6.5 mm × 300 mm); 流动相为超纯水; 检测器为岛津示差检测器 (RID-10A)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢制备山梨醇的反应机理

用高效液相色谱分析 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢反应的产物, 结果表明, 在纤维二糖加氢反应中不仅生成了葡萄糖和山梨醇, 还有 3- $\beta$ -D-吡喃糖醇、甘露醇、赤藓糖醇、甘油等产物生成。3- $\beta$ -D-吡喃糖醇是由一个葡萄糖环和一个开环的六元醇组成的化合物, 这一产物的生成, 说明 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢的反应机理, 并不是简单的由纤维二糖水解释生成葡萄糖, 而后葡萄糖加氢转化为山梨醇的过程。

为推导可能的反应机理, 分别以 3- $\beta$ -D-吡喃糖醇、葡萄糖和山梨醇为底物进行了催化加氢反应的考察 (见表 1)。3- $\beta$ -D-吡喃糖醇催化加氢反应后主要生成山梨醇, 同时伴随少量葡萄糖的生成。由此证明山梨醇的产生经历了由 3- $\beta$ -D-吡喃糖醇水解糖苷键, 生成葡萄糖和山梨醇, 而后葡萄糖再通过加氢转化为山梨醇的过程。以葡萄糖为底物进行加氢反应, 产物主要包括山梨醇、甘露醇和赤藓糖醇等。其中山梨醇的选择性达到了 89%, 表明在 Ru/CNT 催化剂上葡萄糖易于发生加氢反应, 而其他低碳醇产物的出现也表明葡萄糖可能在反应中发生了降解。考察了以山梨醇为底物的加氢反应,

表 1 Ru/CNT 催化剂上不同反应物的催化加氢反应

Table 1 Conversions of different substrates catalyzed by Ru/CNT

Substrate	Conversion / %	Selectivity / %			
		Glucose	Sorbitol	Mannitol	Others
D-glucitol <sup>①</sup>	41	7	88	3	2
glucose <sup>②</sup>	67	—	89	4	7
sorbitol <sup>③</sup>	45	—	—	40	60

①  $t = 1$  h. ②  $t = 0.5$  h. ③  $t = 24$  h.

Note: Reaction conditions:  $P(\text{H}_2) = 5$  MPa,  $V = 20$  mL,  $w(\text{catalyst}) = 0.05$  g,  $T = 185$  °C.

其中甘露醇和其他降解产物 (如赤藓糖醇、甘油等) 的出现, 说明山梨醇在催化加氢体系中不稳定, 可以发生异构生成甘露醇并可以进一步降解。

因而, 推测在 Ru/CNT 催化剂上纤维二糖加氢转化生成山梨醇的反应机理如图 1 所示。首先, 纤维二糖发生并行的水解 ( $R_1$ ) 和部分加氢 ( $R_2$ ) 反应, 生成葡萄糖和 3-β-D-吡喃糖醇。而后, 3-β-D-吡喃糖醇水解为山梨醇和葡萄糖 ( $R_3$ ), 纤维二糖及 3-β-D-吡喃糖醇水解生成的葡萄糖迅速加氢转化为山梨醇 ( $R_4$ ) 的同时, 发生副反应 ( $R_6$ ), 生成甘油、赤藓糖醇等降解产物。山梨醇具有一定的反应性, 异构为甘露醇 ( $R_5$ ) 并降解生成其他低碳醇 ( $R_7$ )。甘露醇不稳定, 可发生降解反应 ( $R_8$ )。

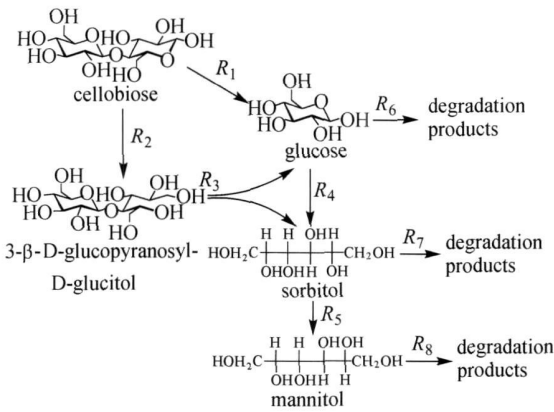


图 1 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢的反应机理  
Fig 1 Reaction mechanism for conversion of cellobiose over Ru/CNT

## 2.2 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢制备山梨醇的动力学研究

### 2.2.1 反应速率方程的建立

在所给反应条件下,  $H_2O$  大大过量, 因而可将速率反应方程中的  $H_2O$  项并入表观速率常数项  $k$  中。考虑到溶液中氢含量对加氢反应的影响, 根据亨利定律用气相中的氢分压项 ( $P_{H_2}$ ) 表示溶液中氢的含量。故根据 Ru/CNT 催化剂上纤维二糖加氢制山梨醇的反应机理, 各步骤反应速率方程可写为

$$\begin{aligned} R_1 &= k_1 c_{\text{cell}}^{n_1} \\ R_2 &= k_2 P_{H_2}^{n_2} c_{\text{cell}}^{n_2} \\ R_3 &= k_3 c_{D\text{-glu}}^{n_3} \\ R_4 &= k_4 P_{H_2}^{n_4} c_{\text{glu}}^{n_4} \\ R_5 &= k_5 c_{\text{sorb}}^{n_5} \\ R_6 &= k_6 P_{H_2}^{n_6} c_{\text{glu}}^{n_6} \end{aligned}$$

$$R_7 = k_7 P_{H_2}^{n_7} c_{\text{sorb}}^{n_7}$$

$$R_8 = k_8 P_{H_2}^{n_8} c_{\text{mann}}^{n_8}$$

根据 Crezee 等<sup>[12]</sup>对葡萄糖催化加氢动力学的研究, 认为该加氢反应对氢压为一级反应。在 Sasaki 等<sup>[13-14]</sup>研究纤维素、纤维二糖水热环境下的水解反应中, 纤维二糖等反应物可视为一级。故在本研究的考察范围内, 假设各加氢反应对氢气为一级反应, 且各步转化反应对其反应物也为一级, 则纤维二糖、葡萄糖、3-β-D-吡喃糖醇、山梨醇、甘露醇的速率方程为

$$\frac{dc_{\text{cell}}}{dt} = -k_1 c_{\text{cell}} - k_2 P_{H_2} c_{\text{cell}}$$

$$\frac{dc_{\text{glu}}}{dt} = 2k_1 c_{\text{cell}} + k_3 c_{D\text{-glu}} - k_4 P_{H_2} c_{\text{glu}} - k_6 P_{H_2} c_{\text{glu}}$$

$$\frac{dc_{D\text{-glu}}}{dt} = k_2 P_{H_2} c_{\text{cell}} - k_3 c_{D\text{-glu}}$$

$$\frac{dc_{\text{sorb}}}{dt} = k_3 c_{D\text{-glu}} + k_4 P_{H_2} c_{\text{glu}} - k_5 c_{\text{sorb}} - k_7 P_{H_2} c_{\text{sorb}}$$

$$\frac{dc_{\text{mann}}}{dt} = k_5 c_{\text{sorb}} - k_8 P_{H_2} c_{\text{mann}}$$

在反应条件下, 忽略水蒸气与氢气的相互影响, 则氢气分压可由下式估算

$$P_{H_2} = \frac{1}{1+x} P_A$$

式中  $P_A$  为总压;  $x$  为反应温度下, 水蒸气饱和蒸气压与理论计算氢压的比值。

因此, 只需设定好边界条件, 对以上微分方程进行定积分, 即可求出各产物浓度随时间变化的速率方程。

### 2.2.2 反应速率常数及表观活化能的确定

以 150℃ 下, 不同反应时间, Ru/CNT 催化纤维二糖加氢反应的实验数据为基础, 对纤维二糖及各产物浓度随时间的变化进行拟合, 确定纤维二糖催化加氢反应各步反应速率常数。数据拟合以 MATLAB 软件中 Simulink 组件为基础, 采用 4 阶 Runge-Kutta 解法, 步长 0.01, 拟合误差小于 3%。图 2 为 150℃ 下, Ru/CNT 催化纤维二糖加氢制备山梨醇反应随时间的变化情况。

由图 2 可以看出, 实验值与拟合曲线的相关性较好 ( $R^2 = 0.9920$ ), 说明根据反应机理推导出的速率方程可以反映纤维二糖催化加氢反应中各产物的变化情况。表 2 为不同反应温度下, 根据推导速率方程拟合 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢反应数据所得各速率常数。因在所拟合实验数据中, 较低温度下山梨醇、葡萄糖等较为稳定, 故低温反应下的

表 2 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢反应各步的速率常数

Table 2 Reaction rate constants of each step in cellobiose hydrogenation over Ru/CNT

T/ °C	Reaction rate constant/ min <sup>-1</sup>						
	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub> (k <sub>2</sub> P <sub>H<sub>2</sub></sub> )	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub> (k <sub>4</sub> P <sub>H<sub>2</sub></sub> )	k <sub>5</sub>	k <sub>6</sub>	R <sup>2</sup>
120	5.36 × 10 <sup>-5</sup>	1.25 × 10 <sup>-4</sup> (8.01 × 10 <sup>-4</sup> )	4.42 × 10 <sup>-5</sup>	5.07 × 10 <sup>-5</sup> (3.26 × 10 <sup>-4</sup> )	—	—	0.9986
135	2.80 × 10 <sup>-4</sup>	2.48 × 10 <sup>-4</sup> (1.61 × 10 <sup>-3</sup> )	1.66 × 10 <sup>-4</sup>	1.65 × 10 <sup>-4</sup> (1.07 × 10 <sup>-3</sup> )	—	—	0.9991
150	1.52 × 10 <sup>-3</sup>	6.63 × 10 <sup>-4</sup> (4.40 × 10 <sup>-3</sup> )	6.58 × 10 <sup>-4</sup>	6.29 × 10 <sup>-4</sup> (4.17 × 10 <sup>-3</sup> )	9.98 × 10 <sup>-5</sup>	1.80 × 10 <sup>-5</sup>	0.9920
185	3.14 × 10 <sup>-2</sup>	2.63 × 10 <sup>-3</sup> (1.87 × 10 <sup>-2</sup> )	7.40 × 10 <sup>-3</sup>	2.12 × 10 <sup>-3</sup> (1.51 × 10 <sup>-2</sup> )	2.97 × 10 <sup>-4</sup>	6.89 × 10 <sup>-3</sup>	0.9924

Note: k<sub>2</sub>, k<sub>4</sub>, k<sub>6</sub> unit: (MPa · min)<sup>-1</sup>. Reaction conditions: c<sub>cel</sub> = 24 mmol · L<sup>-1</sup>, P(H<sub>2</sub>) = 5 MPa, V = 20 ml, w(catalyst) = 0.02 g.

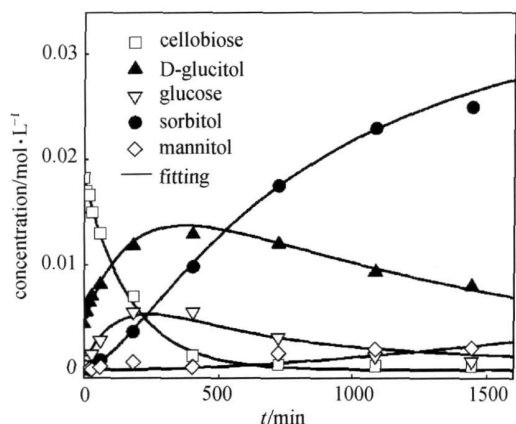


图 2 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢反应各产物浓度随时间的变化

Fig. 2 Time courses for conversion of cellobiose over Ru/CNT

c<sub>cel</sub> = 24 mmol · L<sup>-1</sup>, P(H<sub>2</sub>) = 5 MPa,

V = 20 ml, w(catalyst) = 0.02 g, T = 150 °C

k<sub>5</sub>、k<sub>6</sub> 值未进行拟合。从表中数据可知，当反应温度较低时 (< 150 °C)，表观速率常数 k<sub>2</sub>P<sub>H<sub>2</sub></sub> > k<sub>1</sub>，表明 Ru/CNT 催化剂上纤维二糖主要发生部分加氢反应；当反应温度较高时 (> 150 °C)，表观速率常数 k<sub>1</sub> > k<sub>2</sub>P<sub>H<sub>2</sub></sub>，纤维二糖的水解则成为主要反应。这是因为在较高的反应温度下水离子积明显增加，增强了体系的酸性，从而促进了纤维二糖的水解。在整个反应体系中，葡萄糖加氢表观速率常数 (k<sub>4</sub>P<sub>H<sub>2</sub></sub>) 较大，表明 Ru/CNT 催化剂易于催化葡萄糖加氢转化为山梨醇，这与文献报道 Ru 能很好地催化葡萄糖加氢相一致<sup>[15]</sup>。

经验表明，在正常的实验温度范围内，大多数化学反应的速率常数 k 与反应温度 T 之间服从 Arrhenius 方程

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{或} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

式中 A 为指前因子，E<sub>a</sub> 为表观活化能，都是近似与温度无关的常数。

故可以根据不同反应温度下，纤维二糖催化加

氢反应各步的表观速率常数，拟合 lnk - 1/T 得到表观活化能。表 3 为 Ru/CNT 催化剂上纤维二糖加氢反应各步的表观活化能及相关系数。其中，E<sub>ac</sub> 表示纤维二糖的转化活化能，对应的表观速率常数为纤维二糖水解释及部分加氢反应表观速率常数之和。

表 3 催化纤维二糖加氢反应各步的表观活化能

Table 3 Activation energy for conversion of cellobiose over Ru/CNT

Item	Activation energy/kJ · mol <sup>-1</sup>	R
E <sub>ac</sub>	95.5	0.9966
E <sub>a1</sub>	147.1	0.9992
E <sub>a2</sub>	71.2	0.9971
E <sub>a3</sub>	118.3	0.9990
E <sub>a4</sub>	86.1	0.9818

由拟合结果可知，各拟合直线均呈现良好的线性关系，其中，纤维二糖水解释活化能 (E<sub>a1</sub>) 为 147.1 kJ · mol<sup>-1</sup>，这与相关文献报道<sup>[16-17]</sup> 的纤维二糖酸水解活化能 (110 ± 29.6) kJ · mol<sup>-1</sup>、(133 ± 13) kJ · mol<sup>-1</sup> 接近。催化剂的加入，增加了纤维二糖的转化途径，且纤维二糖加氢活化能较低 (E<sub>a2</sub> = 71.2 kJ · mol<sup>-1</sup>)，从而降低了整个纤维二糖的转化活化能 (E<sub>ac</sub> = 95.5 kJ · mol<sup>-1</sup>)，促进了反应的进行。葡萄糖加氢活化能 (E<sub>a4</sub>) 仅为 86.1 kJ · mol<sup>-1</sup>，说明在整个反应体系中，葡萄糖易于发生加氢反应生成山梨醇。

2.2.3 动力学模型检验 为验证模型的准确性，图 3 为 175 °C 反应时，纤维二糖催化加氢反应中各产物浓度实验值与计算值的比较，由图可以看出，计算值与实验值的误差较小 (R<sup>2</sup> = 0.9877)，证明所推动力学模型能很好地描述 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢反应随时间的变化。可见，该动力学模型能很好地模拟催化纤维二糖加氢制备山梨醇的反应。

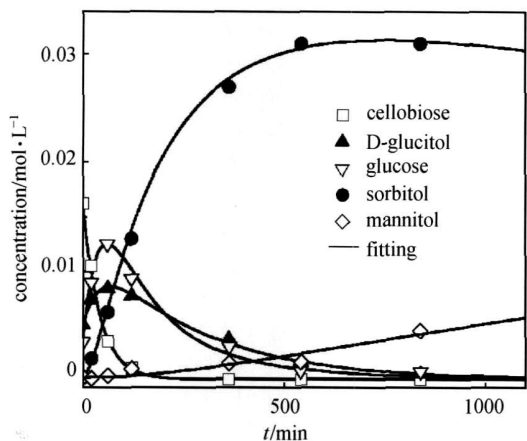


图 3 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢反应各产物计算值与实验值的比较

Fig 3 Comparison of calculated values with experimental data for conversion of cellobiose over Ru/CNT  
 $c_{\text{cel}} = 24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $P(\text{H}_2) = 5 \text{ MPa}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ ,  
 $w(\text{catalyst}) = 0.02 \text{ g}$ ,  $T = 175^\circ\text{C}$

### 2.3 催化剂稳定性考察

对于多相催化反应体系来说, 催化剂可重复使用能力即稳定性是评价催化剂的一个重要指标。图 4 为 Ru/CNT 催化剂连续使用 5 次的催化反应性能, 该催化剂经离心、水洗、干燥后, 直接用于下一次反应。由图可以看出, Ru/CNT 催化剂循环使用 5 次后, 其催化性能未有明显变化, 纤维二糖转化率维持在 93%, 山梨醇收率稳定在 80%, 可见 Ru/CNT 催化剂具有较好的催化稳定性。

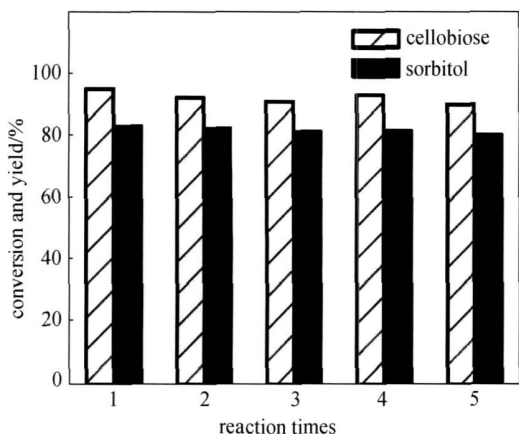


图 4 Ru/CNT 催化剂的重复使用性能

Fig. 4 Repeated uses of Ru/CNT catalysts

$c_{\text{cel}} = 24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $P(\text{H}_2) = 5 \text{ MPa}$ ,  
 $V = 20 \text{ mL}$ ,  $w(\text{catalyst}) = 0.05 \text{ g}$ ,  $T = 185^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ h}$

## 3 结 论

Ru/CNT 催化剂上纤维二糖加氢转化生成山梨醇的反应机理: 首先, 纤维二糖发生并行的水解和部分加氢反应, 生成葡萄糖和 3-β-D-吡喃糖醇; 而后, 吡喃糖醇水解为山梨醇和葡萄糖, 纤维二糖及 3-β-D-吡喃糖醇水解生成的葡萄糖迅速加氢转化为山梨醇, 同时伴随副反应发生。山梨醇具有一定的反应性, 可异构为甘露醇并降解生成其他低碳醇。

以纤维二糖催化加氢制备山梨醇的反应机理为依据, 推导出纤维二糖催化加氢反应中各步的速率方程。并通过与实验数据的拟合, 得到 Ru/CNT 催化纤维二糖加氢反应各步的表现活化能。检验表明, 该动力学模型能很好地描述催化纤维二糖加氢制备山梨醇的反应过程, 为进一步研究纤维素的催化转化提供模型基础。通过对 Ru/CNT 的重复使用实验, 发现该催化剂具有较好的稳定性。

### 符 号 说 明

- $c_{\text{cel}}$ ——纤维二糖浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $c_{\text{D-ghu}}$ ——3-β-D-吡喃糖醇浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $c_{\text{ghu}}$ ——葡萄糖浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $c_{\text{mann}}$ ——甘露醇浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $c_{\text{sorb}}$ ——山梨醇浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $E_a$ ——反应的表现活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $E_{\text{ac}}$ ——纤维二糖转化反应的表现活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $k$ ——反应速率常数

### 下角标

- 1——纤维二糖水解为葡萄糖反应
- 2——纤维二糖部分加氢生成 3-β-D-吡喃糖醇反应
- 3——3-β-D-吡喃糖醇水解为葡萄糖和山梨醇反应
- 4——葡萄糖加氢为山梨醇反应
- 5——山梨醇异构为甘露醇反应
- 6——葡萄糖降解反应
- 7——山梨醇降解反应
- 8——甘露醇降解反应

### References

- [1] Arvela P M, Holmbom B, Salmi T, *et al.* Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes. *Catalysis Reviews*, 2007, 49: 197-340
- [2] Dhepe P L, Fukuoka A. Cellulose conversion under

- heterogeneous catalysis *Chem. Sus. Chem.*, 2008, 1 (12): 969-975
- [3] Fleming K, Gray D G, Matthews S Cellulose crystallites *Chem. Eur. J.*, 2001, 7 (9): 1831-1835
- [4] Huber G W, Iborra S, Corma A Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry catalysts and engineering *Chemical Reviews*, 2006, 106: 4044-4098
- [5] Huber G W, Chhedda J N, Christopher J, *et al.* Production of liquid alkanes by aqueous phase processing of biomass derived carbohydrates *Science*, 2005, 308 (5727): 1446-1450
- [6] Yan Ning, Zhao Chen, Gan Weijia, *et al.* Polyols: a new generation of energy platform. *Chinese J. Catal.*, 2006, 27 (12): 1159-1163
- [7] Fukuoka A, Dhepe P L Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 5161-5163
- [8] Luo Chen, Wang Shuai, Liu Haichao Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 7636-7639
- [9] Deng Weiping, Tan Xuesong, Fang Wenhao, *et al.* Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube supported ruthenium *Catalysis Letters*, 2009, 133 (1/2): 167-174
- [10] Yan Ning, Zhao Chen, Luo Chen, *et al.* One step conversion of cellobiose to C<sub>6</sub> alcohols using a ruthenium nanocluster catalyst *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 8714-8715
- [11] Tan Xuesong, Deng Weiping, Liu Mi, *et al.* Carbon nanotube supported gold nanoparticles as efficient catalysts for selective oxidation of cellobiose into gluconic acid in water medium *Chem. Comm.*, 2009, 46: 7179-7181
- [12] Crezee E, Hoffer B W, *et al.* Three phase hydrogenation of *D*-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst mass transfer and kinetics *Appl. Catal. A-Gen.*, 2003, 251: F17
- [13] Sasaki M, Furukawa M, Minami K, *et al.* Kinetics and mechanism of cellobiose hydrolysis and retro aldol condensation in subcritical and supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41 (26): 6642
- [14] Sasaki M, Adschiri T, Arai K. Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub and supercritical water. *AIChE J.*, 2004, 50 (1): 192
- [15] Kusserow B, Schimpf S, Claus P. Hydrogenation of glucose to sorbitol over nickel and ruthenium catalysts. *Adv. Synth. Catal.*, 2003, 345 (1/2): 289-299
- [16] Mosier N S, Ladisch C M, Ladisch M R. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation. *Biotech. Bioeng.*, 2002, 79: 610-618
- [17] Jason A B, Brent H. Cellobiose hydrolysis using organic inorganic hybrid mesoporous silica catalysts *Appl. Catal. A-Gen.*, 2007, 327: 44-51