

На правах рукописи



Сычев Валентин Владимирович

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ Ru/C КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОЙ
БИОМАССЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск – 2025

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Таран Оксана Павловна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Долуда Валентин Юрьевич**
доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
заведующий кафедрой химии и технологии полимеров

Вутолкина Анна Викторовна
кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
химический факультет, ведущий научный сотрудник
кафедры химии нефти и органического катализа, НИЛ
катализа и нефтехимического синтеза

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «03» февраля 2026 года в 10-00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, ИХХТ СО РАН, 1-04 (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке, на сайтах ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН <https://icct.ru/about/dissovet/dissertatsii-i-obyavleniya-o-zashchite/>

Автореферат разослан « ____ » ноября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук

Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень разработанности темы исследования

Лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) — это подобное по составу растительное сырьё, основные компоненты которого: целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Отходы деревообрабатывающего и сельскохозяйственного производства, а также высокопродуктивные травянистые растения (мискантус, просо, лен, конопля) являются наиболее распространенными видами такого сырья, а также избыточным углеродсодержащим, и, самое главное, углерод-нейтральным ресурсом, использование которого может обеспечить устойчивое производство топлив и химических продуктов, а также сократить потребление ископаемого сырья. В результате деполимеризации целлюлозы по реакциям гидролиза и последующих превращений, получают глюкозу, гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту; гидролиза гемицеллюлоз – альдопентозы и фурфурол. Деполимеризация лигнина позволяет получать ценные ароматические соединения. В последние годы такие соединения принято называть базовыми молекулами (platform molecules) для производства компонентов топлив и альтернативного сырья нефтехимии. Среди базовых молекул можно выделить γ -валеролактон (ГВЛ), который получают гидрированием левулиновой кислоты (ЛК) и её эфиров. ГВЛ может быть использован в качестве зеленого растворителя, служить сырьем для получения биополимеров, биотоплив, применяться как в пищевой, так и в фармацевтической отраслях промышленности. ГВЛ и его производные могут использоваться как присадки к углеводородным топливам.

Процессы деполимеризации являются кислотно-катализируемыми. Разработанные в середине прошлого века процессы гидротермальной деполимеризации лигноцеллюлозного сырья в присутствии растворимых кислотных катализаторов (соляная, серная кислоты и др.) характеризуются невысокими экономической эффективностью и экологичностью ввиду высокой агрессивности указанных катализаторов для оборудования, сложности их отделения от получающихся продуктов, а также образования большого количества отходов лигнина. Твердые (гетерогенные) катализаторы благодаря своей экологичности, простоте использования и легкости регенерации имеют существенные преимущества в данных процессах по сравнению с гомогенными. Для стабилизации промежуточных продуктов деполимеризации и предотвращения коксования, катализаторы, должны быть бифункциональными, т.е. кроме кислотных центров содержать и окислительно-восстановительные центры – переходные металлы (Ru, Ni, Pt и пр).

В последнее время интенсивно развивается метод восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ), который представляет собой термокаталитическую конверсию сырья в присутствии водорода и твердых катализаторов на основе

благородных металлов (например, Au, Pd, Pt и Ru) или менее дорогих (например, Ni). Использование катализаторов приводит к существенному увеличению степени деполимеризации лигнина и повышению выходов мономерных и димерных продуктов, по сравнению с терморазложением лигнинов без катализаторов. Среди упомянутых катализаторов, наибольший интерес представляют катализаторы на основе Ru, поскольку в водной и водно-спиртовых средах именно они проявляют наибольшую гидрирующую активность по сравнению с другими платиновыми металлами. Например, Ru-катализаторы демонстрируют наибольшую активность и производительность в процессе гидрирования ЛК и её эфиров до ГВЛ, а также максимальную селективность по целевому продукту.

Анализ опубликованной литературы по теме работы показал, что в исследуемой области имеется ряд проблем, поиск решения которых представляется важным для создания эффективных каталитических технологий переработки ЛЦБ и её производных в ценные химические продукты. Большинство описанных в литературе катализаторов являются коммерческими и/или приготовленными на основе микропористых носителей. ВКФ ЛЦБ и гидрирование ЛК до ГВЛ процессы жидкофазные, соответственно, наличие микропор может препятствовать транспорту субстрата к каталитически активным центрам. Отсутствует достаточная ясность относительно влияния кислотных свойств носителя и катализатора, а также фракционного состава катализатора на процессы восстановительно фракционирования ЛЦБ и гидрирования ЛК. Основное внимание при ВКФ лигноцеллюлозного сырья уделяется отходам деревообрабатывающей промышленности. Костра льна (КЛ) является новым и, учитывая внушительные объемы переработки льна, перспективным субстратом.

В опубликованной, до начала работы литературе отсутствуют данные относительно восстановительно фракционирования КЛ. Для изученных субстратов из ЛЦБ в рамках одной работы не исследовано влияние различных характеристик катализатора и различных стабилизирующих агентов/источников водорода.

Цель исследования – разработка физико-химических основ дизайна твердых бифункциональных катализаторов на основе наночастиц рутения, закрепленных на мезопористом графитоподобном углеродном материале (УМ) серии Сибунит®, для процессов переработки компонентов лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические продукты.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез серии Ru/C катализаторов на основе модифицированного окислением влажным воздухом углеродного материала Сибунит, различающихся по кислотным свойствам носителя, количеству активного компонента, размеру гранул. Физико-химические исследования полученных катализаторов методами ПЭМ, РФЭС, низкотемпературной адсорбции N₂ и измерения значения рН точки нулевого

заряда ($pH_{ТНЗ}$). Установление закономерностей формирования активных центров на поверхности катализаторов.

2. Исследование процесса восстановительного фракционирования лигноцеллюлозной биомассы (на примере костры льна и древесины ели) в присутствии полученных катализаторов и различных восстановителей – молекулярного водорода, спиртов. Установление маршрутов образования метоксифенолов из лигнина и факторов, определяющих выходы продуктов. Выявление связи каталитической активности со строением катализаторов и условиями протекания процесса.

3. Испытания Ru/C катализаторов в процессе гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона. Экспериментальное исследование кинетики процесса гидрирования ЛК до ГВЛ в различных растворителях (вода, этанол, изопропанол). Установление связи селективности образования γ -валеролактона со строением, химическими свойствами катализаторов и условиями протекания химической реакции.

Научная новизна исследования

Впервые проведено каталитическое фракционирование костры льна. Произведена оценка влияния на выход продуктов ВКФ таких характеристик катализатора, как содержание металла, кислотности носителя и фракционного состава гранул катализатора, определен их оптимальный состав. Впервые установлены и сопоставлены закономерности восстановительной деполимеризации двух типов нативных лигнинов – костры льна и древесины ели.

Предложены пути образования метоксифенолов из лигнина, найдены факторы, способствующие повышению их содержания в продуктах ВКФ. Найдены оптимальные условия процесса, позволяющие получить обогащенные фенольными мономерами и полиолами жидкие продукты, а также целлюлозный продукт с высоким содержанием целлюлозы.

Впервые исследовано влияние кислотности твердого катализатора на кинетику гидрирования ЛК до ГВЛ.

Практическая значимость работы

Предложенный процесс восстановительного фракционирования отходов производства льноволокна и механической переработки древесины ели можно использовать для получения ценных продуктов: метоксифенолов, гликолей и целлюлозы.

Разработанные Ru-катализаторы гидрирования ЛК до ГВЛ на основе модифицированного углеродного материала Сибунит превосходят по производительности все известные из литературы катализаторы и могут быть предложены для разработки промышленных процессов гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона.

Положения, выносимые на защиту

1. Взаимосвязи между составом продуктов фракционирования лигноцеллюлозной биомассы (на примере костры льна и древесины ели) и характеристиками катализатора, а также выбранным восстановителем.

2. Маршруты образования метоксифенолов из лигнина, а также факторы, обеспечивающие повышение их выходов и селективности в продуктах восстановительного фракционирования.

3. Взаимосвязи между селективностью получения ГВЛ в процессе гидрирования ЛК и кислотными свойствами катализаторов Ru/C на основе УМ Сибунит, а также природой растворителя.

Степень достоверности результатов

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы экспериментальными данными с применением современных физико-химических методов исследования и не противоречат известным положениям физической химии и базируются на воспроизводимых результатах.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях, в числе которых: XI международная конференция “Механизмы каталитических реакций” (Сочи, 2019), III Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск, 2019), Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция (Омск, 2020), IV Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск, 2020), Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы, V школа молодых учёных (Красноярск, 2021), IV Российский конгресс по катализу, (Казань 2021), Седьмая школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», (Красноярск 2023), Школа конференция «Catalysis: from science to industry», (Томск, 2024).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХХТ СО РАН, включая проекты государственного задания, гранты Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований.

Основной материал диссертации изложен в 6 статьях в рецензируемых зарубежных и российских, в том числе переводных, журналах и 8 тезисах докладов.

Личный вклад автора заключается в участии в постановке задач и разработке плана исследований, самостоятельном проведении экспериментальной работы по синтезу и исследованию катализаторов методом $pH_{\text{тнз}}$, исследованию процесса гидрирования ЛК и её эфиров до ГВЛ, анализе реакционных растворов методом ВЭЖХ,

участии в экспериментах по изучении процесса восстановительного фракционирования костры льна, древесины ели, обработке и анализе полученных результатов физико-химических исследований катализаторов и кинетических исследований процессов, участии в подготовке публикаций и докладов, представлении результатов на конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 152 страницах, содержит 49 рисунков, 23 таблицы, 3 приложения. Список цитируемой литературы включает 344 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, обосновывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы. Первый раздел посвящен рассмотрению состава и строения лигноцеллюлозной биомассы и основных её компонентов: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Описаны строение и химические свойства и сферы применения каждого из компонентов. Второй раздел рассматривает процессы переработки лигноцеллюлозной биомассы. Отдельное внимание уделено восстановительному фракционированию в присутствии Ru-катализаторов. Третий раздел посвящен γ -валеролактону – молекуле-платформе, получаемой из лигноцеллюлозной биомассы. Подробно описаны методы его получения, сферы применения, проведено сравнение различных каталитических систем, используемых для его получения, с точки зрения производительности. Сделано заключение по литературному обзору, сформулирована постановка задачи.

Во второй главе диссертации приведены сведения об использованных в работе реактивах и оборудовании, методах анализа органических субстратов и продуктов процессов (ВЭЖХ, ГХ-МС, химические методы), методиках определения физико-химическими методами характеристик твердых катализаторов (ПЭМ, РФЭС, адсорбция N_2 , определение точки нулевого заряда способом Зёренсена де Брюина). Описаны методики приготовления Ru/C катализаторов на основе углеродного материала Сибунит® (ИППУ СО РАН, г. Омск), проведения процессов ВКФ и каталитического гидрирования леволиновой кислоты до ГВЛ.

Третья глава посвящена синтезу и физико-химическим исследованиям катализаторов Ru/C на основе углеродного материала (УМ) Сибунит-4 (S). Приготовлена серия катализаторов xRS_y , где x – мас. % содержание Ru, y – температура окисления УМ влажным воздухом (Таблица 1). При окислительной обработке УМ до 450°C происходит незначительное увеличение $S_{\text{ВЕТ}}$, уменьшение объема пор ($V_{\text{пор}}$) и среднего

размера пор УМ ($d_{\text{пор}}$). После нанесения рутения происходит незначительное снижение ($V_{\text{пор}}$), ($d_{\text{пор}}$) и $S_{\text{ВЕТ}}$ и снижение кислотности. Окислительная обработка УМ при температуре 450 °С является оптимальной. Дальнейшее увеличение приводит к разрыхлению графитоподобной структуры и значительному снижению ($V_{\text{пор}}$), ($d_{\text{пор}}$) и ($S_{\text{ВЕТ}}$). Удельная площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) для носителя, окисленного при 450 °С незначительно выше (380 м²/г), чем для исходного (375 м²/г), а для носителя, окисленного при 500 °С существенно ниже (287 м²/г), чем исходного (364 м²/г).

Таблица 1 – Характеристики рутениевых катализаторов на основе УМ Сибунит®

№	Катализатор	Шифр	Размеры частиц Ru, нм ¹				D_{Ru} ¹	$\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ²	Текстурные характеристики ³		
			$d_{\text{мин}}$	$d_{\text{макс}}$	$\langle d_i \rangle$	$\langle d_s \rangle$			$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$\langle d_{\text{пор}} \rangle$, нм
1	3%Ru/Sib-4 ⁴	3RS	0,60	2,73	1,22±0,01	1,48	0,88	8,01	321	0,43	5,45
2	3%Ru/Sib-4-ох-400 ⁴	3RS400	0,66	3,00	1,19±0,01	1,40	0,94	7,12	300	0,50	5,01
3	1%Ru/Sib-4-ох-450 ⁴	1RS450	0,52	1,79	1,06±0,03	1,27	1,00	6,06	368	0,52	4,80
4	3%Ru/Sib-4-ох-450 ⁴	3RS450	0,52	2,37	1,13±0,01	1,39	0,94	6,89	341	0,50	5,88
5	3%Ru/Sib-4-гранулы ⁴	3RSg	0,76	3,46	1,42±0,02	1,71	0,77	8,05	273	0,32	4,77
6	3%Sib-4-ох-500-гранулы ⁴	3RS500g	0,69	3,14	1,30±0,01	1,53	0,85	6,44	233	0,28	4,80

¹ – статистическая обработка данных ПЭМ, $d_{\text{мин}}$, $d_{\text{макс}}$ – мин. и макс. диаметр частиц; $\langle d_i \rangle = \Sigma d_i / N$ – средний диаметр частиц; $\langle d_s \rangle = \Sigma d_i^3 / \Sigma d_i^2$ – средневзвешенный диаметр на единицу поверхности. D_{Ru} – дисперсность рутения; ² – $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ – pH точки нулевого заряда; ³ – данные адсорбции N_2 . $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность БЭТ (м²/г), $V_{\text{пор}}$ – суммарный объем пор (см³/г), $\langle d_{\text{пор}} \rangle$ – средний размер пор (нм); ⁴ – фракционный состав: порошок – 56-94 мкм; гранулы – 1,0-1,6 мм.

Для всех катализаторов характерно узкое распределение частиц Ru по размеру. Дисперсность рутения увеличивается с повышением кислотности носителя, а также с уменьшением размера гранул УМ (Таблица 1, Рисунок 1). Средний диаметр частиц (нм) уменьшается в ряду: 1,42; 1,30; 1,22; 1,13; 1,06 для катализаторов 3RSg; 3RS500g; 3RS; 3RS450; 1RS450 соответственно. Исследование кислотных свойств носителей, проведенное методом кислотно-основного титрования с определением pH точки нулевого заряда, показало снижение значений $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, по мере повышения температуры окислительной обработки УМ (7,59-5,33 – образцы 3RS, 3RS450; 7,66-3,34 – образцы 3RSg, 3RS500g) (Таблица 1). Методом РФЭС установлено, что Ru на поверхности катализатора присутствует как в металлическом состоянии, так и в окисленном (Рисунок 2).

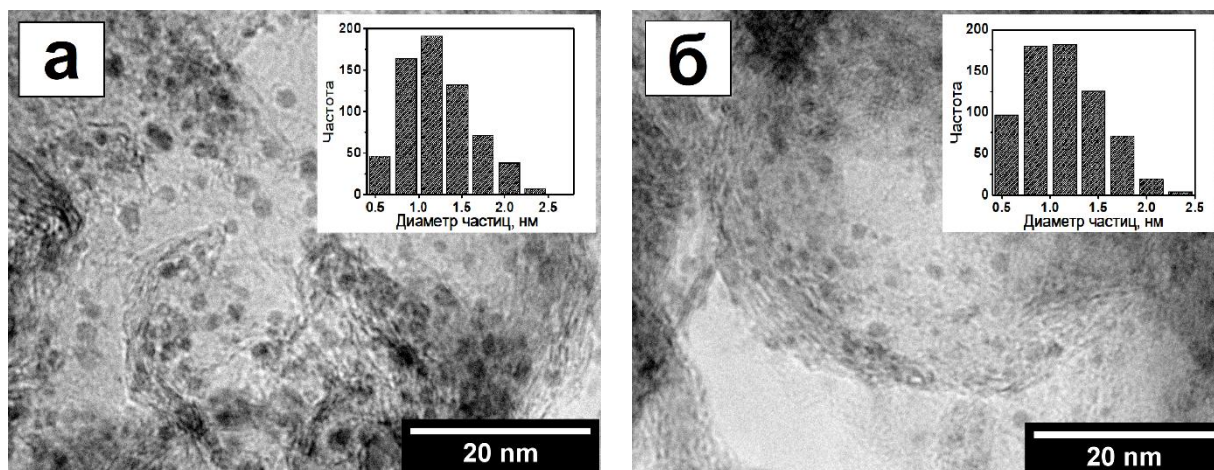


Рисунок 1 – Микрофотографии катализаторов (а) – 3%Ru на исходном Sib-4, б) – 3%Ru на окисленном при 450 °С УМ

С повышением температуры окисления носителя содержание кислорода на поверхности катализатора повышается, что свидетельствует о формировании поверхностных кислородсодержащих групп, ответственных за кислотные свойства катализатора.

Четвертая глава представляет результаты исследования процесса ВКФ костры льна в присутствии и отсутствие водорода, а также ВКФ древесины ели в присутствии описанных в главе 3 Ru/C катализаторов.

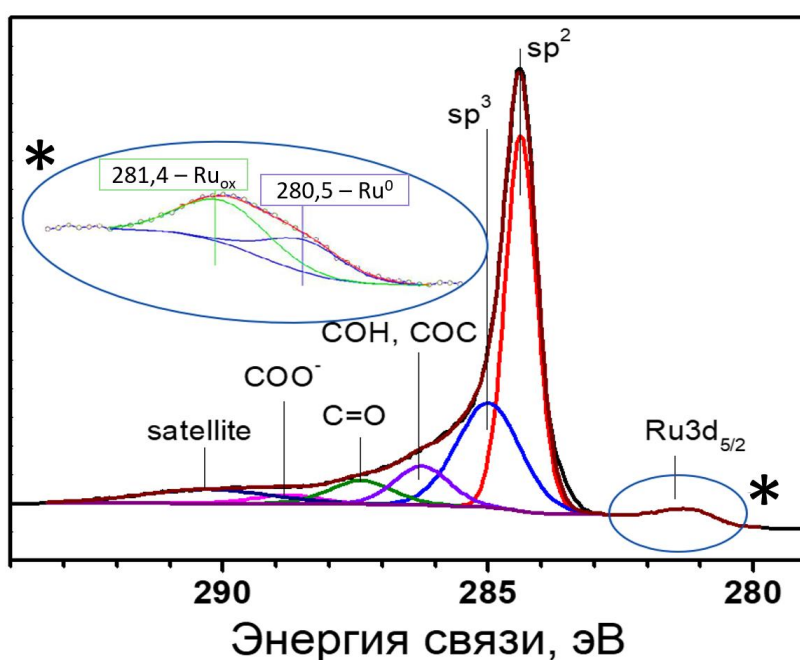


Рисунок 2 – РФЭ-спектр C 1s катализатора 3%Ru/C на окисленном УМ

ВКФ костры льна в среде до- и сверхкритического этанола в присутствии водорода

На примере КЛ показано, что в присутствии катализатора разрыв связей С-О-С, С-С происходит более эффективно, что приводит к более эффективной деполимеризации лигнина. Катализатор обеспечивает стабилизацию промежуточных продуктов деполимеризации, в результате чего, в присутствии катализаторов выход твердого продукта снижается от 41,0 до 33,0 мас.%, наблюдается увеличение конверсии костры (от 44,1 до 56,3 мас.%), выхода жидких продуктов (от 38,5 до 44,5 мас.%), выхода газов (от 5,6 до 16,5 мас.%). Значительно увеличивается выход монометоксифенолов (ММФ) от 1,1 до 5,4-11,7 мас.% (Таблица 2).

Таблица 2 – Гидрирование костры льна в субкритическом этаноле при 225 °С

Номер опыта	Катализатор	Конверсия ¹ , мас. %	Выход жидкой фракции	Выход твердого продукта	Выход газов	Монометоксифенолы ² , мас. %
1	б/кат	44,1	38,5	41,0	5,6	1,1
2	3RS450	55,3	42,5	33,0	12,6	11,7
3	1RS450	52,2	44,5	41,0	7,7	10,0
4	3RS500g	46,7	41,0	40,0	5,7	5,9
5	3RS400	50,5	41,5	45,6	9,0	10,9
6	3RSg	56,3	39,8	39,0	16,5	5,4
7	S450	39,0	34,5	41,0	4,5	5,0
8	3RS450 ³	43,5	21,4	56,5	16,8	6,4
9	3RS450 ⁴	87,6	31,6	12,4	37,8	9,4

¹ – конверсия в жидкие и газообразные продукты; ² – расчет на лигнин КЛ (31,6 мас.%); ³ – в качестве растворителя использовался изопропанол; ⁴ – температура процесса 250 °С.

Повышение кислотности катализатора приводит к увеличению выхода ММФ. Максимальный выход (11,7 мас. %) достигнут при использовании катализатора 3RS450 ($pH_{ТНЗ} = 6,89$). При использовании окисленного носителя без нанесенного Ru (S450, $pH_{ТНЗ} = 5,33$) выход ММФ составил 5,0 мас.%. В линейке гранулированных катализаторов (опыты 4, 6) выход ММФ в присутствии 3RSg ($pH_{ТНЗ} = 8,05$) составил 5,4 мас. %, а для более кислого 3RS500g ($pH_{ТНЗ} = 6,44$) 5,9 мас.%. В присутствии 3RS500g наблюдается наибольший выход газообразных продуктов (до 16,8 мас%) (Таблица 2). Анализ твердого остатка показал, что наибольшее содержание целлюлозы в твердом продукте, 79,5 мас. %, при наименьшем содержании лигнина (15,5 мас. %), получены в присутствии катализатора 3RS450, характеризующегося наиболее выраженными кислотными свойствами среди порошковых образцов (фракция 56-94 мкм, $pH_{ТНЗ} = 6,89$).

Таблица 3 – Состав твердого продукта, степень делигнификации и выход целлюлозного продукта КЛ в среде субкритического этанола при 225°С

№	Катализатор	Гемицеллюлозы	Лигнин	Целлюлоза	Степень делигнификации, %	Выход целлюлозного продукта, мас. %
1	б/кат	4,2	27,3	68,5	63,3	55,4
2	3RS450	5,8	15,5	79,5	83,2	51,8
3	1RS450	10,4	16,3	73,3	78,1	59,3
4	3RS500g	3,0	19,2	77,8	74,8	61,3
5	3RS400	11,4	14,0	74,6	79,0	67,2
6	3RSg	5,7	25,1	69,2	66,6	55,3
7	S450	3,1	27,6	69,3	64,9	52,9
8	3RS450 ¹	7,8	24,7	67,5	54,9	74,1
9	3RS450 ²	2,1	9,2	88,7	93,1	39,7

¹ – в качестве растворителя использовался изопропанол; ² – температура процесса 250°С.

Повышение кислотности катализатора, приводит к увеличению степени делигнификации целлюлозного продукта, однако снижает его выход. В присутствии 3RS400 выход целлюлозного продукта составляет 67,2 мас.% (степень делигнификации 79,0 %), в присутствии 3RS450 – 51,8 мас.% (степень делигнификации 83,2 %). Увеличение температуры восстановительного каталитического фракционирования до 250°C привело к повышению степени делигнификации (вплоть до 93,1 %) целлюлозного продукта, выход которого снизился до 39,7 мас. % (Таблица 3). Известно, что процесс дегидратации пропанольных заместителей до пропенильных является кислотно катализируемым, кроме того, добавка твердой кислоты, в отдельных случаях, способна повысить эффективность гидрирования. По мере повышения кислотности катализатора: 3RS400 → 3RS450 ($pH_{ТНЗ} = 7,12 \rightarrow 6,89$ соответственно) селективность образования основных ММФ смещается в сторону пропил-замещенных мономеров. Максимальный выход 4-пропилгваякола в присутствии 3RS400 составляет 2,64 мас. %, в присутствии более кислого 3RS450 – 4,95 мас. %, ожидаемо наблюдается снижение пропанол- и пропенил- фенольных мономеров (Рисунок 3).

В присутствии гранулированных катализаторов также можно отследить положительное влияние кислотности на выход пропил-замещенных фенолпроизводных. При повышении кислотности катализатора: 3RS4g → 3RS500g ($pH_{ТНЗ} = 8,05 \rightarrow 6,44$ соответственно), происходит увеличение выхода пропилгваякола от 1,5 до 2,29 мас.% (Рисунок 3).

В присутствии наиболее кислого катализатора (окисленный УМ без нанесенного рутения – S450 ($pH_{ТНЗ} = 5,33$)) содержание 4-пропанолгваякола минимально (0,1 мас.%), что свидетельствует об эффективной дегидратации пропанольных заместителей до пропенильных в присутствии кислотных центров (в некаталитическом эксперименте такого не происходит).

Поскольку металлический центр, способный обеспечить эффективное гидрирование двойной связи пропенильного заместителя отсутствует, содержание 4-пропилгваякола минимально и составляет 0,2 мас.%, а основным продуктом является 4-пропенилгваякол (1,9 мас. %) (Рисунок 3). В присутствии 1RS450, также характеризующего выраженной кислотностью ($pH_{ТНЗ} = 6,06$), основным продуктом является

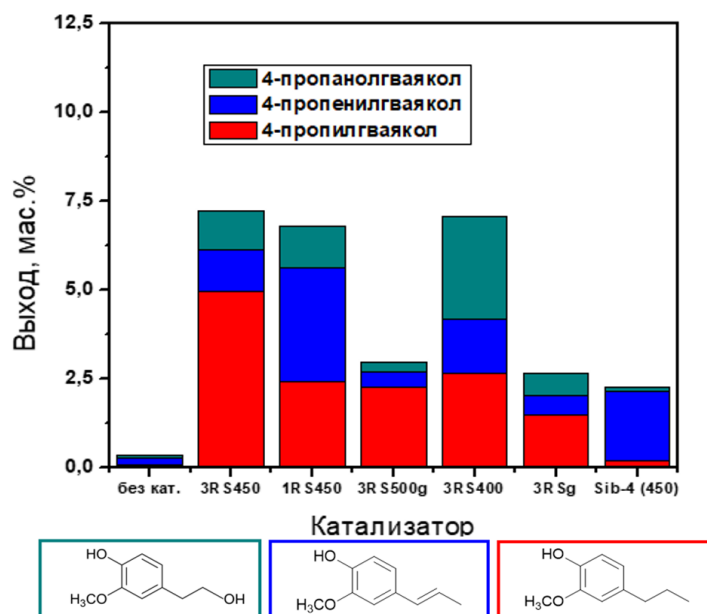


Рисунок 3 – Зависимость выходов основных ММФ от используемого катализатора

4-пропенилгваякол (3,2 мас.%). Ввиду меньшего содержания Ru, по сравнению с 3RS450, гидрирование 4-пропенилгваякола протекает с меньшей эффективностью, выход 4-пропилгваякола составляет 2,6 мас.% (Рисунок 3). На основании полученных, а также литературных данных, можно представить следующую схему образования 4-пропилгваякола (Рисунок 4).

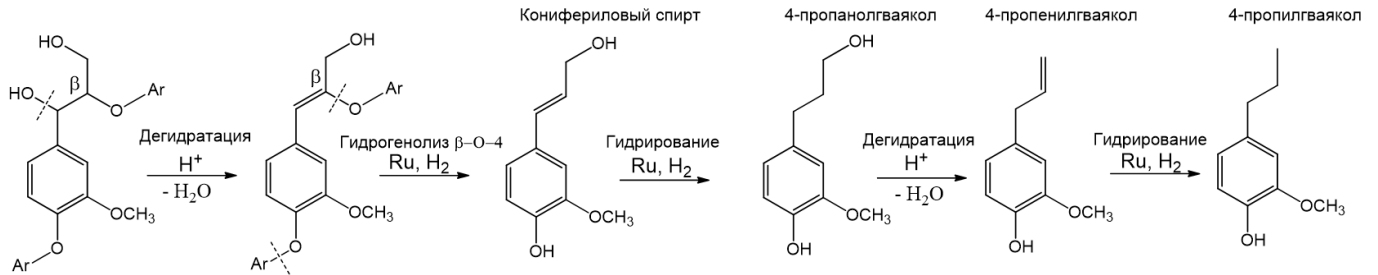


Рисунок 4 – Схема образования пропилгваякола через расщепление β -O-4-связей и последующего гидрирования и дегидратации кониферильного спирта

Образование 4-пропилгваякола – результат гидрирования на металлических центрах катализатора C=C связи 4-пропенилгваякола, образующегося в результате дегидратации 4-пропанолгваякола – продукта гидрирования кониферильного спирта, образующегося в результате гидрогенолиза β -O-4 связей лигнина.

Влияние катализатора 3RS450, температуры и водорода на выходы продуктов процесса восстановительного фракционирования костры льна

Катализатор 3RS450 показал наибольшую активность и далее изучен более подробно. Присутствие молекулярного водорода в процессе ВКФ КЛ приводит к увеличению конверсии как в докритических условиях (225 °C, на 5,5 %), так и в сверхкритических условиях (250 °C, на 10,8 %). Повышение температуры процесса до 250 °C приводит к снижению выхода жидкого и твердого продуктов и росту выхода ММФ. Максимальный выход жидких продуктов (29,7 мас.%) и ММФ (11,7 мас.% в расчете на лигнин) достигается при использовании катализатора 3RS450 в сверхкритических условиях при 250 °C (Таблица 4).

Таблица 4 – Влияние катализатора и условий процесса на выход продуктов фракционирования костры льна в этаноле

Катализатор	Т, °C	Выходы, мас. %					
		В отсутствие H ₂			В присутствии H ₂ ¹		
		Жидкие	Твердые	ММФ ²	Жидкие	Твердые	ММФ ²
б/кат	225	19,99	55,53	2,77	38,5	41,0	1,66
3RS450	225	19,33	50,15	9,43	42,5	33,0	12,21
б/кат	250	17,34	35,96	7,07	-	-	-
3RS450	250	29,69	23,23	11,69	31,6	12,4	9,73

¹ – в среде водорода; ² – в расчете на лигнин костры льна.

Применение катализатора в процессе ВКФ костры льна при 225 °С в отсутствие молекулярного водорода приводит к увеличению степени делигнификации (на 19,7 %) и выхода целлюлозного продукта (на 10,7 %), а также снижает содержание гемицеллюлоз в твердом продукте (на 8,1 %) (Таблица 5). Повышение температуры процесса до 250 °С при некаталитическом фракционировании КЛ приводит к уменьшению выхода целлюлозного продукта (на 18,6 %) и увеличению степени делигнификации (на 12,3 %).

Таблица 5 – Состав твердого продукта, степень делигнификации и выход целлюлозы в процессах некаталитического и каталитического фракционирования костры льна

Условия	В отсутствие H ₂			В присутствии H ₂ ³			
	Состав твердого продукта, мас.%			Степень делигнификации, %	Выход целлюлозы, мас.%	Степень делигнификации, %	Выход целлюлозы, мас.%
	ГЦ	Лигнин	Цел.				
б/кат ¹	14,2	26,2	59,6	52,1	65,4	63,3	55,4
3RS450 ¹	6,1	17,1	76,8	71,8	76,1	83,2	51,8
б/кат ²	4,1	30,1	65,8	64,4	46,8	-	-
3RS450 ²	2,4	20,1	77,5	84,6	35,6	93,1	39,7

¹ – докритический этанол при 225 °С; ² – сверхкритический этанол 250 °С; ³ – фракционирование костры льна в среде водорода.

Таким образом, использование катализатора 3RS450 в до- и сверхкритическом этаноле приводит как к увеличению степени делигнификации, так и к деструкции целлюлозного продукта. При переходе от докритических условий (225 °С) к сверхкритическим (250 °С) при некаталитическом фракционировании наблюдается увеличение степени делигнификации. Использование молекулярного водорода (4 МПа) в процессе ВКФ КЛ в среде до- и сверхкритического этанола приводит к увеличению степени делигнификации и деструкции целлюлозного продукта в присутствии катализатора (Таблица 4).

Максимальные выходы гваякола (1,4 мас.%) и сирингола (0,6 мас.%), получены без катализатора, они превышают выходы в процессе ВКФ. Это указывает на некаталитический характер образования данных продуктов (Рисунок 5). Фенилпропановые и фенилпропеновые производные с высокими выходами образуются только в присутствии катализатора (Таблица 6).

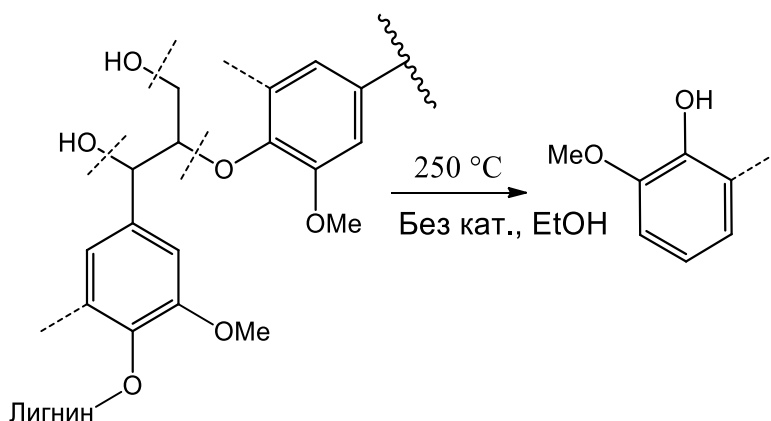
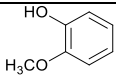
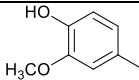
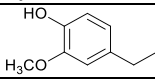
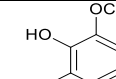
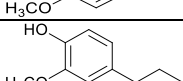
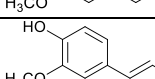
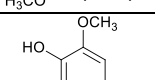
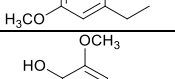
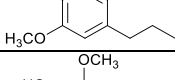


Рисунок 5 – Образование гваякола и сирингола в процессе некаталитического фракционирования КЛ

Таблица 6 – Выход мономерных соединений ВКФ костры льна в среде докритического этанола (225 °С) и сверхкритического этанола (250 °С)

Соединение	Структура	Выходы, мас. % в расчете на лигнин			
		225 °С б/кт	250 °С б/кт	225 °С 3RS450	250 °С 3RS450
Гваякол		0,22	1,38	0,22 (0,55) ¹	1,28
4-Метилгваякол		0,01	0,24	0,08	0,49
4-Этилгваякол		0,00	0,44	0,48	1,21
Сирингол		0,10	0,59	0,07	0,55
4-Пропилгваякол		0,01	0,36	1,19 (4,95) ¹	3,91
4-Пропенилгваякол		0,78	1,19	4,96 (1,17) ¹	0,85
4-Этилсирингол		0,01	0,14	0,38	0,37
4-Пропилсирингол		0,01	0,18	0,09 (1,26) ¹	1,24
4-Пропенилсирингол		0,19	0,21	1,11 (0,06) ¹	0,00
Остальные ММФ		1,44	2,29	0,86	1,79
Суммарный выход		2,77	7,02	9,43	11,69

¹ – результаты получены в присутствии молекулярного H₂.

Восстановление пропенилгваякола и пропенилсирингола в соответствующие пропил производные в среде этанола протекает с заметным выходом только при 250 °С (Рисунок 6), тогда как гидрирование этих фенилпропенов в присутствии молекулярного H₂ протекает и при более низкой температуре

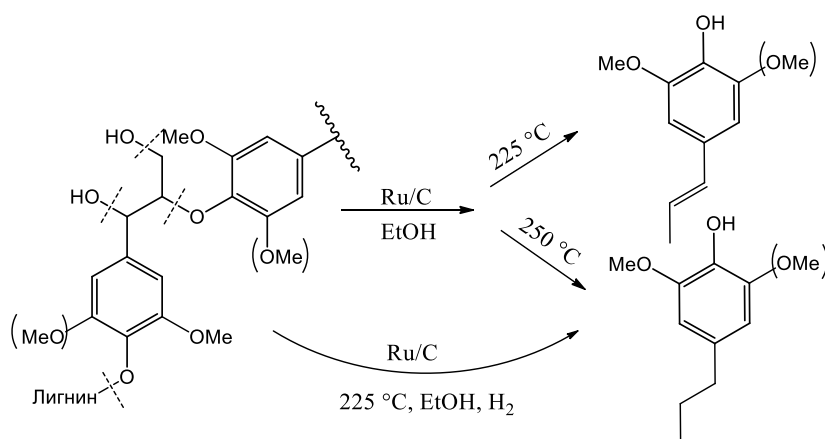


Рисунок 6 – Образование пропенил- и пропил- производных в зависимости от условий ВКФ КЛ

(225 °С). В некаталитическом эксперименте в среде докритического этанола (225 °С) суммарное содержание основных мономерных соединений составляет 1,3 мас.%, при увеличении температуры процесса до 250 °С выход этих соединений увеличивается в 3,5 раза. В присутствии катализатора подъем температуры до 250 °С увеличивает выход лишь незначительно, с 8,6 до 9,9 мас. % (Таблица 6, Рисунок 7).

ВКФ древесины ели

При некаталитическом гидрировании древесины ели в среде этанола при 225 °С и начальном давлении 4 МПа Н₂ в течение 3 ч образуются жидкие продукты с выходом 23,8 мас.%, газообразные с выходом 4,4 мас.% и твердые с выходом 67,7 мас.%. Водная фаза, полученная после экстракции жидких продуктов в смеси растворителей дихлорметан:вода, содержит до 3,5 мас.% многоатомных спиртов, образующихся в результате разложения углеводной части древесины включая: этиленгликоль, пропиленгликоль, 1,2-бутандиол и пентан-1,2,5-триол. Твердый продукт, содержит 59,4 мас.% целлюлозы, 24,4 мас.% лигнина и 16,2 мас.% гемицеллюлоз. В присутствии катализатора 3RS450, выход жидкого продукта возрастает до 36 мас.%, содержание фенольных мономеров в органической фазе и полиолов в водной фазе увеличивается до 26,0 и 18,6 мас. % соответственно, а содержание целлюлозы в твердом углеводном продукте возрастает до 84,4 мас.%, при одновременном снижении содержания гемицеллюлоз и лигнина до 7,0 и 8,6 мас.%, соответственно (Таблица 7).

Таблица 7 – Результаты ВКФ древесины ели при 225 °С, 3 ч., в присутствии серии Ru катализаторов в отсутствие водорода

Кат.	Выход продуктов, мас.%					Состав твёрдого продукта, мас.%		
	Тверд.	Жид.	Газ.	ММФ ¹	Полиолы ²	Гемицел.	Лигнин	Целлюлоза
-	67,7	23,8	4,4	1,5	3,5	16,2	24,4	59,4
3RS450	49,5	36,0	10,6	26,0	18,6	7,0	8,6	84,4
3RS400	54,3	32,5	9,0	30,0	13,9	14,8	7,6	77,6
3RS500g ³	54,7	27,5	12,2	12,0	11,3	15,8	9,3	74,9
3RS ⁴	57,4	30,0	9,0	22,0	12,5	14,1	9,8	76,1
3RSg ^{3,4}	57,6	29,0	7,8	15,7	10,6	16,5	12,1	71,4

¹ – выход в пересчете на лигнин; ² – выход на полисахариды в древесине; ³ – размер гранул 1,0-1,6 мм; ⁴ – неокисленный носитель.

Гранулометрический состав катализатора оказывает заметное влияние на выход и распределение жидких, твердых и газообразных продуктов гидрирования древесины ели. Гранулированные катализаторы (фракция 1,0-1,6 мм) менее эффективны в процессе ВКФ древесины ели, по сравнению с порошковыми катализаторами (фракция 56-94 мкм). Для гранулированных катализаторов выход мономеров и полиолов в 1,4-2,2 раза ниже по сравнению с порошковыми, что вероятно связано с диффузионными ограничениями, часто проявляющимися в жидкофазных процессах. Максимальное

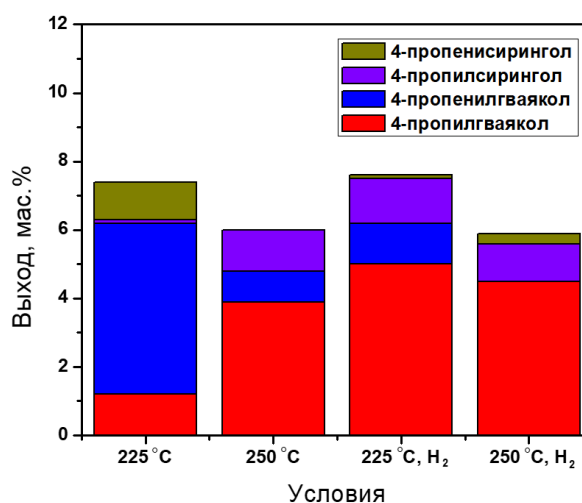


Рисунок 7 – Сравнение содержания основных фенольных компонентов в процессе ВКФ КЛ в среде до- и сверхкритического этанола (225 и 250 °С) в отсутствие и в присутствии водорода

содержание фенольных мономеров в жидких продуктах (30,0 мас.%) достигнуто при использовании катализатора 3RS400, а полиолов (18,6 мас.%) – для катализатора 3RS450. В составе фенольных продуктов некаталитического гидрирования древесины ели преобладает 4-пропенилгваякол (Рисунок 8 А).

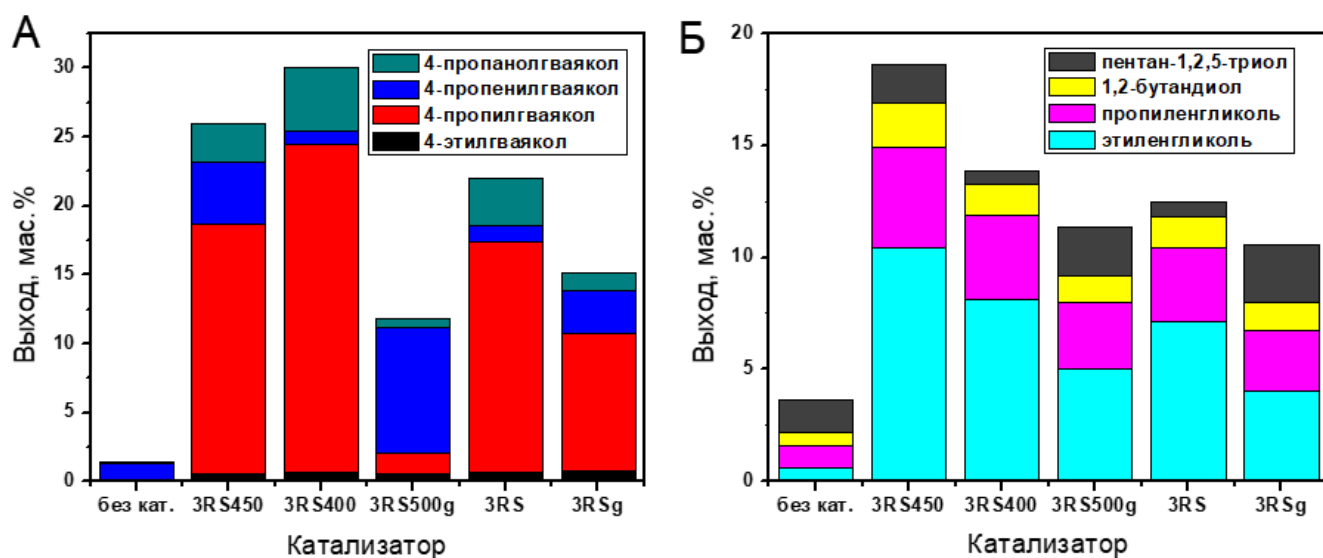


Рисунок 8 – Выход мономеров из лигнина (А) и полиолов из полисахаридов (Б) в присутствии Ru-катализаторов

В присутствии Ru катализаторов основным компонентом фенольных продуктов является 4-пропилгваякол выход которого составляет 18,1 мас.% для катализатора 3RS450 и 23,9 мас.% для катализатора 3RS400 (Рисунок 8 А). Выход гликолей при некаталитическом гидрировании древесины не превышает 3,5 мас.%. В жидких продуктах каталитического гидрирования в 5,3 раза увеличивается выход гликолей, преимущественно этиленгликоля и пропиленгликоля (Рисунок 8 Б).

Наблюдается тенденция повышения суммарных выходов мономерных метоксифенолов и полиолов с увеличением дисперсности рутения в катализаторах. Однако, учитывая, что значения дисперсности Ru для катализаторов 3RS450 и 3RS400 совпадают, а по активности наблюдается существенное различие, можно сделать вывод о том, что кислотность оказывает существенное влияние на процесс ВКФ (Таблица 1, Рисунок 8). Выход метоксифенолов снижен в присутствии наиболее кислых катализаторов 3RS450 и 3RS500g. Поскольку бифункциональный катализатор используют как для разрыва внутримономерных связей, так и для стабилизации по реакции гидрирования образующихся промежуточных продуктов, можно предположить, что в присутствии катализаторов, с более сильными кислотными свойствами, гидрирующей активности недостаточно для стабилизации высокоактивных интермедиатов, а кислотнокатализируемые процессы конденсации протекают быстрее. При фракционировании КЛ подобных результатов не наблюдалось. Использование в процессе гидрирования древесины ели катализатора, содержащего 1 мас. % Ru, приводит к увеличению содержания мономерных фенольных соединений в 15 раз и в 4 раза

содержания полиолов, по сравнению с некаталитическим гидрированием (Рисунок 8). В составе полиолов возрастает содержание этиленгликоля и пропиленгликоля. С увеличением концентрации Ru в катализаторе до 3 мас. %, возрастает выход жидких продуктов (до 36,0 мас.%), содержание в них фенольных мономеров (до 26,0 мас.%) и полиолов (до 18,6 мас.%), снижается выход твердого продукта и повышается содержание в нем целлюлозы до 84,4 мас.% (Таблица 7). На выходы фенольных мономеров и полиолов (Рисунок 7) существенно влияет кислотность катализатора. При окислении углеродного носителя при 400 °С, приводящее к снижению $pH_{ТНЗ}$ до 7,12, выход мономерных фенольных соединений увеличивается с 22,0 до 30,0 мас.%. Окисление при более высокой температуре (450 °С) приводит к дальнейшему снижению $pH_{ТНЗ}$ до 6,89 и уменьшению выхода этих соединений до 26,0 мас.%. Выход полиолов непрерывно увеличивается с уменьшением $pH_{ТНЗ}$ катализатора и достигает 18,6 мас.% на наиболее кислом катализаторе 3RS450. Установлено, что с увеличением температуры процесса от 200 до 225 °С выход жидких продуктов в присутствии катализатора 3RS450 возрастает от 19,6 до 36,0 мас.% (Рисунок 9).

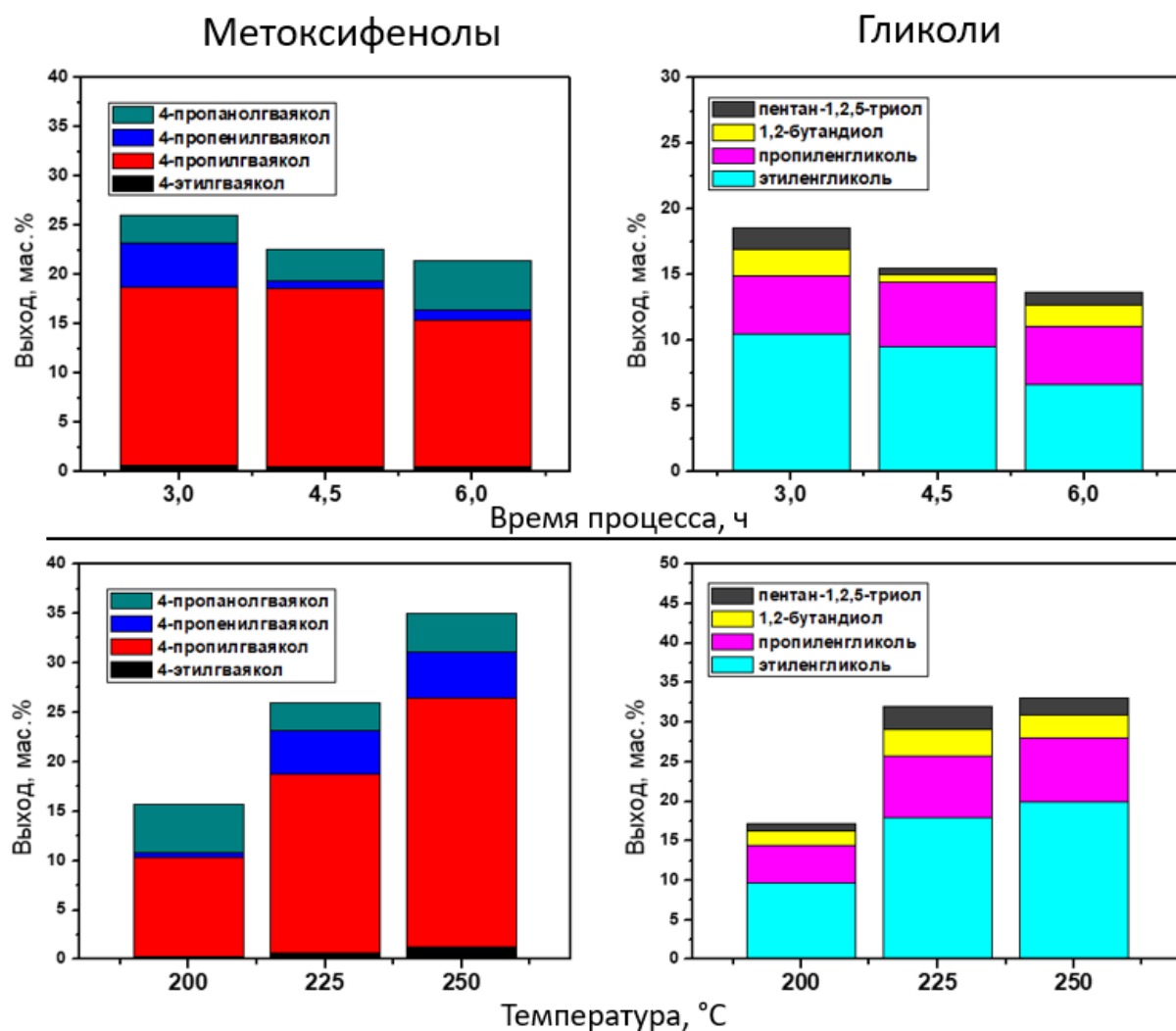


Рисунок 9 – Влияние температуры и продолжительности процесса ВКФ древесины ели на выход метоксифенолов и гликолей (4МПа H_2)

Дальнейшее увеличение температуры до 250 °С приводит к снижению выхода до 32,0 мас.%, при одновременном увеличении содержания фенольных мономеров и полиолов (Рисунок 9). Увеличение продолжительности процесса гидрирования древесины ели от 3,0 до 4,5-6,0 приводит к снижению содержания мономерных метокси-фенолов в жидких продуктах с 26,0 до 21,4 мас.%, соответственно, вероятно вследствие возрастания вклада реакций конденсации мономерных соединений (Рисунок 9). Содержание в жидких продуктах гликолей, преимущественно представленных этиленгликолем и пропиленгликолем снижается с увеличением продолжительности процесса гидрирования более заметно, чем содержание фенольных мономеров (от 18,6 до 13,7 мас.%) (Рисунок 9).

Исходная древесина ели и твердые продукты ее ВКФ исследованы методом РФА (рисунок 10). Рентгенограммы всех исследуемых образцов содержат два интенсивных пика с максимумами при углах 2θ 22,2° и 15,6° (Рисунок 10). Они соответствуют отражениям атомов в плоскости (002) и наложенным отражениям атомов в плоскостях (101) и (101) кристаллической решетки целлюлозы. Выраженный пик при $2\theta \sim 22,2^\circ$ является критерием кристалличности целлюлозы и характеризует долю плотноупакованных молекул целлюлозы.

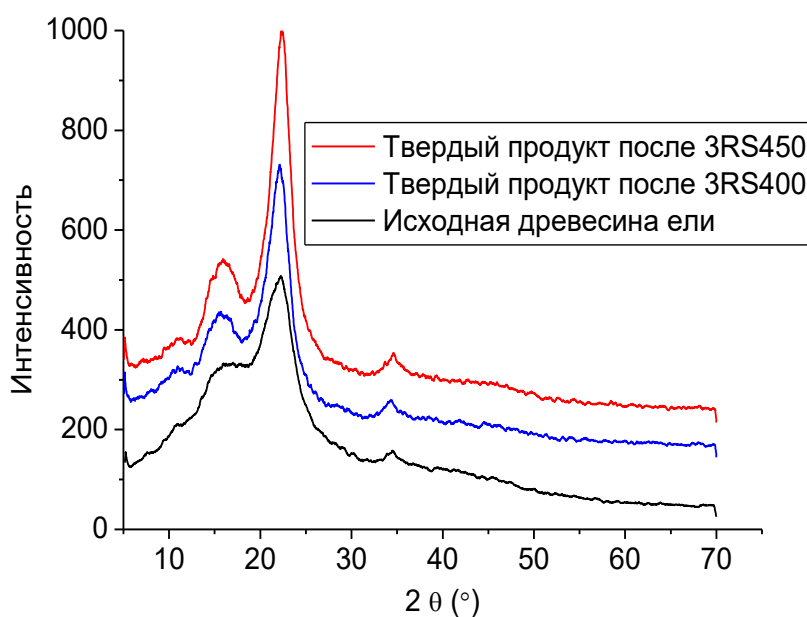


Рисунок 10 – Рентгенограммы исходной древесины ели и твердых продуктов её ВКФ

Индекс кристалличности исходной древесины ели равен 0,47. Твердые продукты ВКФ древесины имеют более высокие показатели кристалличности по сравнению с исходной древесиной ели (на катализаторе RS400 – 0,71; RS450 – 0,78). Это связано с удалением значительной части аморфных углеводов при гидрогенизации древесины. Состав и структура твердого продукта соответствует параметрам коммерческой микрокристаллической целлюлозы с показателем кристалличности 0,75.

В пятой главе представлены результаты испытания разработанных катализаторов Ru/C в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ. Изучено влияние состава катализатора и реакционной среды на селективность процесса, а также произведена оценка эффективности катализаторов с точки зрения их возможного промышленного применения. Показано, что использование изопропанола в качестве растворителя позволило получить выход ГВЛ вплоть до 98 мол.%. Конверсия ЛК и селективность катализатора по

отношению к ГВЛ заметно ниже в водно-этанольной смеси (82 мол.% и 64 %, соответственно), использование чистого этанола в качестве растворителя привело к значительному снижению конверсии ЛК до 59 мол.%, полученный выход ГВЛ составил всего 44 мол.%, при использовании воды в качестве растворителя удалось получить выход ГВЛ вплоть до 92 мол.% (Таблица 9).

Таблица 9 – Влияние растворителя на процесс гидрирования ЛК до ГВЛ¹

№	Растворитель	$\chi_{\text{ЛК}}$, мол.%	$S_{\text{ГВЛ}}$, %	$Y_{\text{ГВЛ}}$, мол.%
1	i-PrOH	100	98	98
2 ²		82	92	75
3	H ₂ O	100	92	92
4	H ₂ O:C ₂ H ₅ OH	82	64	52
5	C ₂ H ₅ OH	59	75	44

¹ – условия процесса: 2,5 г ЛК, 0,125 г кат.(3RS), 1,2 МПа H₂, 160°C, 195 мин; ² – гранулы 1,0-1,6 мм.

Исследование влияния фракционного состава на кинетику реакции показало однозначное преимущество порошкового катализатора над гранулированным. При использовании гранулированного катализатора и времени проведения процесса (195 мин) наблюдается снижение как выхода от 92 до 89 мол.% для катализаторов 3RS, 3RSg; от 83 до 78 мол.% для катализаторов 3RS450, 3RS500g), так и скорости реакции; для порошковых катализаторов максимальный выход достигается уже на 45 минутах, а для гранулированных катализаторов выход кинетических кривых образования ГВЛ на плато не наблюдается. Очевидно, имеются диффузионные затруднения в присутствии гранулированных катализаторов (Рисунок 11). Повышение кислотности носителя приводит к увеличению скорости образования ГВЛ и снижению селективности процесса, при сохранении неизменно высокой конверсии ЛК (99-100 мол.%) (Таблица 10, Рисунок 11).

Таблица 10 – Влияние кислотных свойств носителя и дисперсности Ru на процесс прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде¹

№	Катализатор	pH _{ТНЗ} ²	D _{Ru} ³	TOF, h ⁻¹	$\chi_{\text{ЛК}}$, мол.%	$Y_{\text{ГВЛ}}$, мол.%	R _{ГВЛ} ⁴
1	3RS	8,01	0,88	1533	100	92	15,9
2	3RSg	8,05	0,77	1188	100	89	15,3
3	3RS450	6,89	0,94	2139	100	83	14,3
4	1RS450	6,06	1,03	5503	100	79	13,6
5	3RS500g	6,44	0,85	1229	99	78	13,5

¹ – условия процесса: 2,5 г ЛК, 0,125 г кат., 1,2 МПа H₂, H₂O 50 мл, 160°C, 195 мин; ² – pH_{ТНЗ} – pH точки нулевого заряда; ³ – D_{Ru} – дисперсность рутения; ⁴ – R_{ГВЛ} – продуктивность катализатора по ГВЛ (m_{ГВЛ}/m_{кат}).

Максимальная селективность процесса прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде (92 %) достигается при использовании катализаторов 3RS и 3RSg со слабощелочными значениями pH_{ТНЗ} и минимальной дисперсностью Ru (Таблица 10, Рисунок 11). Снижение содержания рутения в катализаторе с 3 мас.% до 1 мас.% привело к снижению выхода ГВЛ на с 83 до 79 мол. %, при сохранении полной конверсии ЛК.

С точки зрения промышленного применения катализатора, количество образовавшегося целевого продукта (производительность ГВЛ) является не менее важным параметром, чем молярный выход продукта. Для серии катализаторов, представленных в данной работе, вычислены значения производительности – гГВЛ/гКат.·ч. Наибольшей производительностью, благодаря максимальной селективности по ГВЛ, характеризуется катализатор 3RS при-

готовленные на основе неокисленного УМ Сибунит®; производительность составляет 21,2 г ГВЛ/гКат.·ч (Рисунок 12). Проведены цикловые испытания: катализатор 3RS стабилен и сохраняет высокую каталитическую активность без заметного снижения как конверсии ЛК, так и селективности по отношению к ГВЛ после 3 циклов при 160 °С, 1,2 МПа. Н₂ и 195 мин. в водной среде (Рисунок 13).



Рисунок 12 – Сравнение производительности серии катализаторов

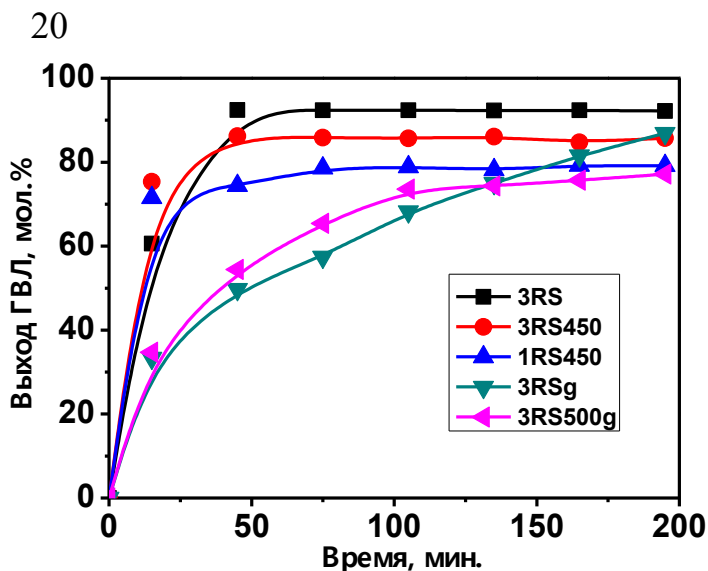


Рисунок 11 – Кинетически кривые образования ГВЛ в процессе гидрирования ЛК

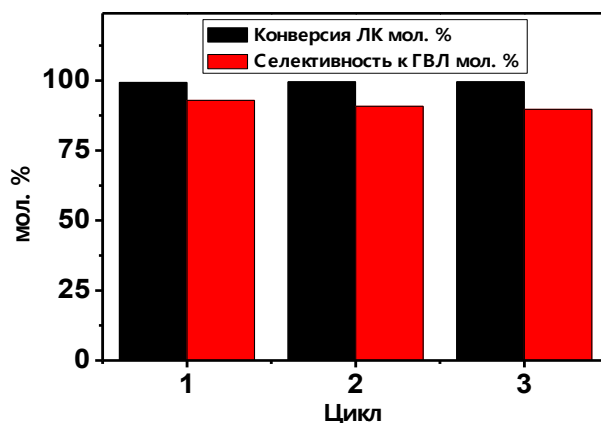


Рисунок 13 – Повторные испытания катализатора 3RS

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведённое систематическое исследование влияния окислительной обработки УМ Сибунит® влажным воздухом на физико-химические свойства Ru-катализаторов на его основе показало, что для катализаторов на окисленных носителях характерна более высокая дисперсность и меньший размер частиц Ru. Максимальная дисперсность Ru (0,94-1) получена на носителе, окисленном при 450 °С. Более равномерное распределение частиц металла наблюдается на порошковой фракции УМ, по сравнению с гранулами.

2. Впервые осуществлён процесс восстановительного каталитического фракционирования костры льна в среде суб- и сверхкритического этанола на Ru/C катализаторах в присутствии/отсутствии молекулярного водорода. Выявлены следующие закономерности.

- Катализатор увеличивает выход мономерных метоксифенолов более чем в 10 раз.
- Использование сверхкритического этанола и молекулярного водорода позволяет достичь степени делигнификации твёрдого целлюлозного продукта 93 %.
- Основными ароматическими продуктами процесса ВКФ костры льна являются метоксифенолы: 4-пропенилгваякол, 4-пропилгваякол, 4-пропанолгваякол, 4-этилгваякол, 4-метилгваякол, гваякол, 4-пропилсирингол, 4-пропенилсирингол, сирингол.

3. Исследование процесса каталитического фракционирования древесины ели на Ru/C катализаторах позволило сделать следующие заключения.

- Основными продуктами процесса ВКФ древесины ели, образующимися из лигнина, являются монометоксифенолы, из полисахаридов – полиолы (этиленгликоль, пропиленгликоль, бутаноолы и пентан-1,2,5-триол).
- Найдены условия проведения процесса (250 °С, 3 ч, катализатор), позволяющие получить высокие выходы жидких продуктов, обогащенных фенольными мономерами, полиолами и твёрдого целлюлозного продукта.
- Наиболее эффективный катализатор (3 мас.% Ru на носителе, окисленном при 450 °С) увеличивает выходы мономерных метоксифенолов более чем в 17 раз, полиолов – в 5 раз.
- В оптимальных условиях получены выходы мономерных метоксифенолов – 35,0 мас.% (в расчёте на лигнин), полиолов – 19,1 мас.% (на полисахариды), а также твёрдый продукт с содержанием целлюлозы 90,4 % и индексом кристалличности 0,78, который соответствует индексу кристалличности коммерческой микрокристаллической целлюлозы (0,75).

4. Изучение маршрутов образования мономерных метоксифенолов из лигнина в процессе восстановительного фракционирования лигноцеллюлозной биомассы на примере костры льна и древесины ели позволило определить факторы, способствующие повышению выходов, а также определяющие селективность их образования. Установлено следующее.

- Повышение кислотности катализатора оказывает различное влияние на выходы метоксифенолов на разных субстратах; увеличение выходов метоксифенолов из древесины ели в зависимости от кислотности имеет экстремальный характер, из костры льна – монотонный.
- Увеличение кислотности катализатора приводит к повышению селективности образования пропилазамещенных мономеров.

- Снижение содержания металла от 3 до 1 мас.% приводит к повышению селективности образования 4-пропенилгваякола. В отсутствие Ru на окисленном УМ основным продуктом является 4-пропенилгваякол.

- В отсутствие молекулярного водорода восстановление пропенилгваякола и пропенилсирингола в соответствующие пропилазамещённые производные эффективно протекает при повышенной температуре (250 °С), в его присутствии – при более низкой (225 °С).

- Предложен некаталитический механизм образования гваякола и сирингола, а также общая схема реакционных маршрутов процесса деполимеризации-гидрирования лигнина на кислотных и металлических центрах катализатора.

5. Испытание рутениевых катализаторов на основе углеродного материала Сибунит в процессе гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) до γ -валеролактона (ГВЛ) выявило факторы, влияющие на эффективность и селективность процесса.

- Повышение кислотности катализатора приводит к снижению выхода ГВЛ при сохранении высоких значений конверсии ЛК (>99 мол.%).

- Более высокие выходы ГВЛ достигаются при использовании в качестве растворителей изопропанола (выход до 98 мол.%) и воды (до 92 мол.%), по сравнению с этанолом и водно-этанольными смесями.

- Максимальная селективность процесса (92 мол.%) в водной среде достигается при использовании катализаторов, характеризующихся слабощелочными значениями $pH_{\text{тнз}}$.

- Значения ТОФ приготовленных катализаторов находятся в интервале 1229-5503 ч⁻¹, что сравнимо или превосходит активность лучших известных Ru-катализаторов.

Катализатор, содержащий 3 мас.% Ru на неокисленном УМ Сибунит характеризуется лучшей производительностью (21,2 г ГВЛ/г кат·ч) среди известных катализаторов и может быть использован многократно без заметной потери активности, что позволяет рекомендовать его для разработки промышленного процесса производства ГВЛ из ЛК.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Сычев В.В.**, Барышников С.В., Иванов И.П., Волочаев М.Н., Таран О.П. Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе углеродного материала Сибунит // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2021. – Т. 14. – № 1. – С. 5-20.

2. Таран О.П., **Сычев В.В.**, Кузнецов Б.Н. γ -Валеролактон – перспективный растворитель и базовый химический продукт. Каталитический синтез из компонентов растительной биомассы // Катализ в промышленности. – 2021. – Т. 1. № 2-3. – С. 97-116.

3. Kazachenko A.S., Tarabanko V.E., Mirosnikova A.V., **Sychev V.V.**, Skripnikov A.M., Malyar Y.N. и др. Reductive catalytic fractionation of flax shive over Ru/C catalysts // Catalysts. – 2020. – Т. 11. – №. 1. – С. 42.
4. Kazachenko A.S., Mirosnikova A.V., Tarabanko V.E., Skripnikov A.M., Malyar Y.N., Borovkova V.S., **Sychev V.V.**, Taran O.P. Thermal Conversion of Flax Shives in Sub- and Supercritical Ethanol in the Presence of Ru/C Catalyst // Catalysts. – 2021. – Т. – 11. – С. 970.
5. Taran O.P., Mirosnikova A.V., Baryshnikov S.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., **Sychev V.V.**, Malyar Y.N., Kuznetsov B.N. Reductive Catalytic Fractionation of Spruce Wood over Ru/C Bifunctional Catalyst in the Medium of Ethanol and Molecular Hydrogen // Catalysts 2022. – Т. 12. – С. 1384.
6. **Сычев В.В.**, Таран О.П., Кузнецов Б.Н. Применение Ru-содержащих катализаторов в процессах восстановительной переработки лигнина и лигноцеллюлозной биомассы (обзор) // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2023. – Т. 16. – № 3. – С. 202–215.

Тезисы докладов

1. **Sychev V.V.**, Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Volochaev M.N., Taran O.P. Levulinic acid hydrogenation into γ -Valerolactone over Ru/C catalysts // XI Int. Conf. Mechanisms of catalytic reactions (MCR-XI), Sochi, Russia, October 7-11, 2019. – С. 384-385.
2. **Сычев В.В.**, Барышников С.В., Иванов И.П., Волочаев М.Н., Таран О.П. Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона // Школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», Красноярск, 1–4 октября 2019. – С. 18.
3. **Сычев В.В.**, Барышников С.В., Иванов И.П., Волочаев М.Н., Таран О.П. Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов Сборник тезисов докладов Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии // VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция, Омск/Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 18-20 мая 2020. – С. 120-121.
4. Казаченко А.С., Мирошникова А.В., Тарабанько В.Е., **Сычев В.В.**, Маляр Ю.Н., Скрипников А.М., Таран О.П., Барышников С.В. // Восстановительное каталитическое фракционирование костры льна в среде этанола с Ru-содержащими катализаторами // IV Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», Красноярск, 29 сентября – 2 октября 2021. – С. 37.
5. **Сычев В.В.**, Скрипников А.М., Тарабанько Н.В., Таран О.П. Перспективные бифункциональные Ru/C катализаторы переработки растительных полисахаридов в химические продукты на основе углеродного материала Сибунит // РОСКАТАЛИЗ. IV

Российский конгресс по катализу, Казань, Россия, 20-25 сентября 2021 г. – С. 120-121.

6. **Сычев В.В.**, Барышников С.В., Таран О.П. Гидрирование леулиновой кислоты до гамма-валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов в водной среде // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», Красноярск, 29 сентября – 2 октября 2021 г. – С. 30-31.

7. **Сычев В.В.**, Мирошникова А.В., Казаченко А.С., Таран О.П., Тарабанько В.Е. Наноразмерные Ru/C катализаторы для процессов переработки компонентов растительной биомассы в ценные химические продукты // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Седьмая школа молодых учёных [Электронный ресурс]: сборник тезисов, Красноярск, Россия, 2 – 6 октября, 2023 г. – С. 86-87.

8. **Сычев В.В.**, Мирошникова А.В., Казаченко А.С., Таран О.П. A selective design of nanostructured Ru/C catalysts for a complex processing of plant biomass into valuable chemical products Catalysis: from science to industry: Proceedings of VII International scientific schoolconference for young scientists “Catalysis: from science to industry” / Tomsk State University. – Tomsk: TSU Publishing House, 2024. – С. 122.