

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК – ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

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

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Таран Оксана Павловна

Красноярск – 2025

Содержание

Содержание.....	2
Список сокращений и условных обозначений.....	5
Введение.....	6
Актуальность проблемы.....	6
Цель настоящей работы:.....	8
Содержание работы.....	9
Научная новизна.....	10
Практическая значимость работы.....	10
Личный вклад автора.....	10
Положения, выносимые на защиту.....	11
Степень достоверности результатов.....	11
Апробация результатов исследования.....	11
Публикации.....	12
Структура и объем диссертации.....	12
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1 Лигноцеллюлозная биомасса.....	13
1.1.1 Основные компоненты лигноцеллюлозной биомассы.....	13
1.1.2 Субстраты используемые в данной работе.....	19
1.2 Переработка лигноцеллюлозной биомассы на твердых катализаторах.....	19
1.2.1 Восстановительное каталитическое фракционирование.....	21
1.2.2 Катализаторы на основе Ru в процессах переработки компонентов лигноцеллюлозной биомассы.....	21
1.3 γ -Валеролактон как перспективная молекула-платформа.....	27
1.3.1 Субстраты синтеза ГВЛ – левулиновая кислота и алкил-левулилаты.....	27
1.3.2 Области применения ГВЛ.....	28
1.3.3 Методы получения ГВЛ.....	32
1.3.4 Процессы получения ГВЛ.....	33
1.3.5 Гетерогенный катализ в получении ГВЛ.....	37
1.4 Заключение по литературному обзору.....	50

Глава 2. Экспериментальная часть	53
2.1 Реактивы и материалы	53
2.2 Приготовление рутениевых катализаторов на основе углеродного материала Сибунит	53
2.2.1 Методика синтеза катализаторов.....	53
2.2.1 Исследование катализаторов.....	54
2.3 Каталитические испытания	55
2.3.1 Фракционирование лигноцеллюлозной биомассы	55
2.3.2 Гидрирование левоулиновой кислоты до γ -валеролактона	60
Глава 3. Ru/C катализаторы на основе углеродного материала Сибунит и их исследования физико-химическими методами	62
3.1 Приготовление катализаторов	62
3.2 Физико-химические свойства носителей и катализаторов	63
3.2.1 Текстуальные характеристики и морфология углеродных носителей и рутениевых катализаторов	63
3.2.2 Химический состав поверхности катализаторов	65
3.3 Заключение	66
Глава 4. Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы	68
4.1 Восстановительное каталитическое фракционирование костры льна в среде до- и сверхкритического этанола в присутствии молекулярного водорода	68
4.1.1 Влияние катализаторов на распределение продуктов ВКФ.....	68
4.1.2 Состав твердого продукта ВКФ костры льна.....	71
4.1.3 Особенности образования метоксифенолов в зависимости от свойств катализатора и условий проведения процесса.....	73
4.2 Исследование влияния водорода на процесс восстановительного фракционирования костры льна	78
4.2.1 Влияние катализатора на распределение продуктов ВФ	78
4.2.2 Состав твердого продукта ВФ костры льна.....	79
4.2.3 Особенности образования метоксифенолов в зависимости от восстановителя, катализатора и температурного режима процесса	82
4.3 Восстановительное каталитическое фракционирование древесины ели	86
4.3.1 Состав и выходы продуктов ВКФ древесины ели в присутствии Ru/C катализаторов	86
4.3.2 Влияние содержания рутения на выход и состав продуктов ВКФ древесины ели	90

4.3.3 Влияние температуры на выход и состав продуктов ВКФ в присутствии катализатора 3RS450	93
4.3.4 Влияние продолжительности процесса на состав и выход продуктов ВКФ древесины ели.....	95
4.3.6 Влияние кислотности катализатора на выход и состав продуктов ВКФ древесины ели.....	98
4.3.7 Физико-химические исследования твердого остатка процесса ВКФ древесины ели	100
4.3.8 Материальный баланс процесса ВКФ древесины ели.....	102
4.4 Заключение	103
Глава 5. Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона.....	105
5.1 Влияние растворителя на процесс	106
5.2 Исследование кинетики реакции	107
5.3 Активность катализаторов	110
5.4 Производительность катализатора	111
5.5 Цикловые испытания	111
5.6 Заключение	112
Выводы	114
Список использованных источников	116
Приложения	146
Приложение А. Литературные данные	146
Приложение А.1 – Примеры деполимеризации лигнина на твердых Ru-катализаторах.....	147
Приложение А.2 – Примеры ВКФ лигноцеллюлозной биомассы на твердых Ru-катализаторах. ..	148
Приложение А.3 – Твердые катализаторы для получения ГВЛ из ЛК и АЛ.	150

Список сокращений и условных обозначений

АЛ – алкиллевулинаты

ВКФ – восстановительное каталитическое фракционирование

ВФ – восстановительное фракционирование

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГБК – гамма-гидроксивалериановая кислота

ГВЛ – гамма-валеролактон

ГЦ – гемицеллюлозы

ГХ – газовая хроматография

ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия

ИК – инфракрасная спектроскопия

ЛК – левулиновая кислота

ЛЦБ – лигноцеллюлозная биомасса

ММ – молекулярные массы

ММР – молекулярно-массовое распределение

МК – муравьиная кислота

МПВ – Меервейна-Понндорфа-Верлея

МТГФ – метилтетрагидрофуран

РФА – рентгенофазовый анализ

СВЧ – сверхвысокие частоты

ТГФ – тетрагидрофуран

УМ – углеродный материал

ЭЛ – этиллевулинат

$pH_{\text{тнз}}$ – pH точки нулевого заряда

TOF – turnover frequency

Введение

Актуальность проблемы

Современная мировая экономика основана на использовании продуктов переработки (топлива, химические продукты, синтетические полимеры и т.д.) ископаемого углеродсодержащего сырья (нефть, уголь и природный газ), что обуславливает высокий спрос на указанное сырье, а также приводит к его постепенному истощению [1]. Проблемы загрязнения окружающей среды и глобального потепления, вызванного увеличением концентрации CO₂ в атмосфере, связывают с возрастающим использованием ископаемых органических ресурсов, вызванным повышающимся потребительским спросом увеличивающегося мирового населения. Указанные факторы стимулируют исследования, направленные на поиск возобновляемых углерод-нейтральных органических ресурсов [2-5].

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 [6]. Примером лигноцеллюлозного сырья и крупнотоннажного отхода сельскохозяйственного производства, мало изученным с точки зрения химической переработки, является костра льна – неволокнистая фракция льняной соломы. Костра имеет сильно одревесневшую структуру, основные компоненты которой (около 50% целлюлозы, 20% гемицеллюлоз и 25% лигнина) являются биологическими полимерами, нерастворимыми или слаборастворимыми в воде и других растворителях [1, 7-9]. Поэтому основная проблема и ключевой этап первичной переработки растительного сырья – перевод его в водорастворимую форму путем его деполимеризации.

В результате деполимеризации целлюлозы по реакциям гидролиза и последующих превращений, получают глюкоза, гидроксиметилфурфурол и левулиновая кислота; 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 [10, 11]. ГВЛ может быть использован в

качестве зеленого растворителя, служить сырьем для получения биополимеров, биотоплив, применяться как в пищевой, так и в фармацевтической отраслях промышленности. [12]. ГВЛ и его производные могут использоваться как присадки к углеводородным топливам [6, 11-14].

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, сложностью их необходимого отделения от получающихся продуктов, а также образования большого количества отходов лигнина. Традиционные химические подходы к квалифицированной переработке такого сырья на основе использования катализаторов, разработанных для нефтехимии, являются малопродуктивными, поскольку процессы конверсии лигноцеллюлозных материалов проводят в водной или водно-спиртовой средах, в которых исключена возможность использования традиционных твердых микропористых катализаторов из-за препятствия микропор транспорту субстратов к каталитически активным центрам. Следовательно, катализаторы, разрабатываемые для рассматриваемых процессов, должны быть приготовлены на основе устойчивых к воздействию гидротермальной среды носителях с макро-мезопористой морфологией. Все это стимулирует разработку новых катализаторов и подходов к переработке растительной биомассы каталитическими методами [2, 4, 5, 15, 16].

Один из таких подходов – стратегия «lignin first», которая подразумевает термокаталитическую конверсию лигноцеллюлозной биомассы в алифатических спиртах, включающую одновременную экстракцию лигнина и его деполимеризацию с получением ценных ароматических мономерных монолигнолов, а также выделение твердого полисахаридного продукта. Твердые (гетерогенные) катализаторы благодаря своей экологичности, простоте использования и легкости регенерации имеют существенные преимущества в данных процессах по сравнению с растворимыми (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 [17, 18]. Для ВКФ применяются катализаторы как

на основе благородных металлов (например, Au, Pd, Pt и Ru), так и менее дорогих недрагоценных (например, Fe, Cu и Ni) [19, 20]. Использование катализаторов Ru/C [21], Pt/C, Rh/C [22, 23], ZnPd/C [24, 25], Ni/C [23, 26] приводит к существенному увеличению степени деполимеризации лигнина и увеличению выходов мономерных и димерных продуктов, по сравнению с терморастворением лигнинов в алифатических спиртах 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 [27-29]. Помимо этого, Ru-катализаторы демонстрируют наибольшую активность и производительность в процессе гидрирования ЛК и её эфиров до ГВЛ, а также максимальную селективность по целевому продукту [11, 30].

Цель настоящей работы:

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 pH 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 левоулиновой 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.

Содержание работы

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы. Первый раздел посвящен рассмотрению состава и строения лигноцеллюлозной биомассы и основных её компонентов: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Рассмотрены особенности каждого из компонентов, а также сферы применения. Второй раздел посвящен процессам переработке лигноцеллюлозной биомассы с использованием метода терморастворения. Отдельное внимание уделено процессу восстановительного фракционирования и катализаторам этого процесса. Третий раздел посвящен γ -валеролактону – молекуле-платформе, получаемой из лигноцеллюлозной биомассы. Подробно описаны пути его получения, сферы применения, проведено сравнение различных каталитических систем, с точки зрения производительности. В конце главы сделано заключение по литературному обзору.

Во второй главе описаны экспериментальные и аналитические методики, использованные в диссертационной работе.

Третья глава посвящена синтезу и физико-химическим исследованиям катализаторов Ru/C на основе углеродного материала Сибунит.

Четвертая глава представляет результаты исследования процесса восстановительного каталитического фракционирования костры льна в присутствии разработанных Ru/C катализаторов. В первом разделе описаны результаты, полученные при изучении восстановительного фракционирования костры льна в среде этанола и молекулярного водорода. Во втором разделе рассмотрена возможность проведения процесса в отсутствии молекулярного водорода. В третьем разделе произведено комплексное исследование процесса восстановительного каталитического фракционирования древесины ели в присутствии разработанных Ru/C катализаторов.

В пятой главе разработанные катализаторы Ru/C испытаны 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.

Научная новизна

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.

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.

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 исследования

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:

- Проект государственного задания 0287-2021-0012. Исследования механизмов каталитических реакций в водной и водно-органической средах, реакционной способности и

физико-химических свойств веществ из природного органического сырья с применением комплекса экспериментальных и теоретических методов. Научные руководители: д.х.н., проф. РАН О.П. Таран, д.х.н., проф. А.И. Рубайло

- Грант РФФИ 20-03-00636 «Фундаментальные основы дизайна наноструктурированных твердых катализаторов конверсии леволиновой кислоты в гамма-валеролактон и каталитических процессов на их основе». Руководитель: Таран О.П.
- Грант РНФ 20-63-47109 Комплексная (термическая и каталитическая) переработка отходов агропроизводства. Руководитель: Тарабанько В.Е.
- Грант РНФ 21-73-20269 «Дизайн и физико-химические исследования новых наноразмерных наноструктурированных катализаторов для процессов переработки растительных полисахаридов в ценные химические продукты». Руководитель: Таран О.П.

Публикации

Результаты опубликованы в 6 статьях в рецензируемых российских, в том числе переводных, и зарубежных журналах.

Структура и объем 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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Лигноцеллюлозная биомасса

В результате постоянного увеличения населения Земли и развития технического прогресса потребление энергии и ресурсов неуклонно растет, а запасы ископаемого топлива неизбежно сокращаются, следовательно, поиск альтернативных источников сырья и энергии является актуальной задачей [31].

Лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) источником которой могут быть отходы деревопереработки и растениеводства, а также высокопродуктивные культуры (мискантус, просо, топинамбур и др.) является возобновляемой углерод-нейтральной альтернативой ископаемому углеводородному сырью для производства биотоплива, химикатов и других продуктов производимых в нефтехимическом промышленности [32]. Лигноцеллюлозная биомасса преимущественно состоит из пяти компонентов; три из них основные и представляют собой твердые полимеры: целлюлоза (30-50 мас.%), гемицеллюлозы (10-40 мас.%) и лигнин (15-40 мас.%). Менее 5 мас.% составляют зола золы и экстрактивные вещества. Относительное содержание перечисленных компонентов зависит от типа биомассы [33].

Пищевые культуры, такие как кукуруза и сахарный тростник могут быть использованы в качестве сырья для получения этанола, биотоплива, но конкуренция пищевой и химической промышленности за указанные культуры вызывает опасения с точки зрения продовольственной безопасности [34]. Лигноцеллюлозная биомасса благодаря высокому содержанию лигнина непригодна для употребления в пищу, а высокопродуктивные технические культуры менее требовательны к условиям выращивания [34].

Тем не менее, для полного раскрытия потенциала использования ЛЦБ, необходимо разработать методы ее переработки, позволяющие в максимальной степени отделить и сохранить каждый из ее основных компонентов (лигнин, гемицеллюлоза, целлюлоза и другие экстрактивные вещества) [35, 36].

1.1.1 Основные компоненты лигноцеллюлозной биомассы

1.1.1.1 Целлюлоза

Целлюлоза — полисахарид растительного происхождения имеющий кристаллическую структуру составленную из полимера глюкозы с длинной цепи не менее 500 мономеров [37]. В современной мире целлюлоза имеет статус продукта первой необходимости, т.к. широко используется во многих отраслях промышленности (текстильная, швейная, бумажная, ветеринарная,

пищевая, косметическая и фармацевтическая). Производство целлюлозы — это индустрия с двухвековой историей в мире. Французский химик Ансельм Пайен открыл целлюлозу в 1838 году выделив её из растительного сырья и дав определение химической формуле [38].

Мировое производство целлюлозы составляет примерно $1,5 \times 10^{12}$ т в год [39]. Сельскохозяйственные и лесные отходы вносят наибольший вклад годовое производство целлюлозы. В промышленных масштабах перерабатывается менее 2% целлюлозы, которая используется в мебельной, бумажной, текстильной, фармацевтической, химической промышленности и др. [40]. Целлюлоза представляет собой длинноцепочечный полисахарид, состоящий из соединенных между собой звеньев глюкозы ($(C_6H_{10}O_5)_n$), которые связаны β -1-4-связями [41, 42]. Каждый мономер обладает тремя гидроксильными группами, которые способны образовывать водородные связи, что придает целлюлозе высокоупорядоченную трехмерную кристаллическую структуру [43].

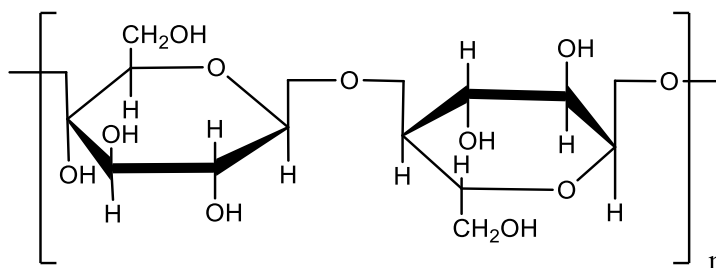


Рисунок 1 – Структура целлюлозы

Целлюлозу получают путем физической, химической и/или ферментативной обработки субстратов растительного происхождения [44]. В растительном сырье целлюлоза связана с двумя аморфными компонентами: гемицеллюлозой и лигнином [45-47]. Содержание целлюлозы составляет 40-60% [48, 49]. Высокое содержание целлюлозы имеют сельскохозяйственные отходы (мякоть пальмы, стручки какао, кожура подсолнечника, банановые листья, початки кукурузы, древесина, отходы сахарной свеклы и другие). Благодаря высокой молекулярной массы и плотной упаковки линейных звеньев целлюлозы, образующих кристаллическую структуру, целлюлоза нерастворима в воде и имеет низкую гигроскопичность [50, 51].

Целлюлоза в своем первоначальном виде имеет ограниченные сферы применения. Тем не менее, иерархические структуры изготовлены из целлюлозных волокон разной длины, в сочетании с возможностью внедрения других функциональных материалы открыли возможности для получения высокотехнологических продуктов. Рассмотрим пример нановолокон целлюлозы. Композиты из нанофибриллированной целлюлозы используются для изготовления гибких

микросхем [52-54], солнечных батарей [54] и электронных устройств [55, 56]. Материалы на основе наноцеллюлозы можно также использовать в качестве аэрогелей, носителей катализаторов и ферментов, матриц, жидких кристаллов, биомиметических материалов, материалов для биовизуализации, биосенсоров, фармацевтических связующих веществ, армирующих полимерных композитов, низкокалорийных пищевых добавок, стабилизаторов эмульсий, а также для накопления энергии [57, 58]. В медицине наноцеллюлоза используется в качестве материала для имплантатов (искусственные органы) [56, 59], биоразлагаемого тканевого каркаса [60] и как средство доставки лекарств [61-63].

1.1.1.2 Гемицеллюлозы

Гемицеллюлозы являются гомо- и гетерополисахаридами с меньшей, чем у целлюлозы, молекулярной массой (10000—40000 Да). Содержание гемицеллюлоз в ЛЦБ варьируется в пределах 15–35 мас.% в зависимости от типа растительной биомассы. Представлены ГЦ пентозами (b-D-ксилоза, a-L-арабиноза), гексозами (b-D-манноза, b-D-глюкоза, a-D-галактоза) и/или уроновыми кислотами (a-D-глюкуроновая, a-D-4-О-метилгалактуроновая и a-D-галактуроновая кислоты). Кроме указанных в составе ГЦ, могут присутствовать другие сахара (α -L-рамноза и α -L-фукоза) в небольших количествах, а гидроксильные группы сахаров могут быть частично замещены ацетильными группами. Гемицеллюлозы прочно связаны с целлюлозой за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса [64-66]. Гемицеллюлозы используются для производства методом ферментации этилового спирта, а также методом восстановления сорбита [67], широко применяющегося в пищевых продуктах, зубной пасте, косметики, производстве взрывчатых веществ и бумаги [68, 69]. Пентозные гемицеллюлозы также используются для производства кормовых дрожжей, фурановой кислоты, ксилозы и ксилита [70, 71]. Кроме того, ксилоолигосахариды благодаря своим уникальным физическо-химическим свойствам и физиологическим функциям широко применяются для производства функциональных пищевых и фармацевтических продуктов. [72].

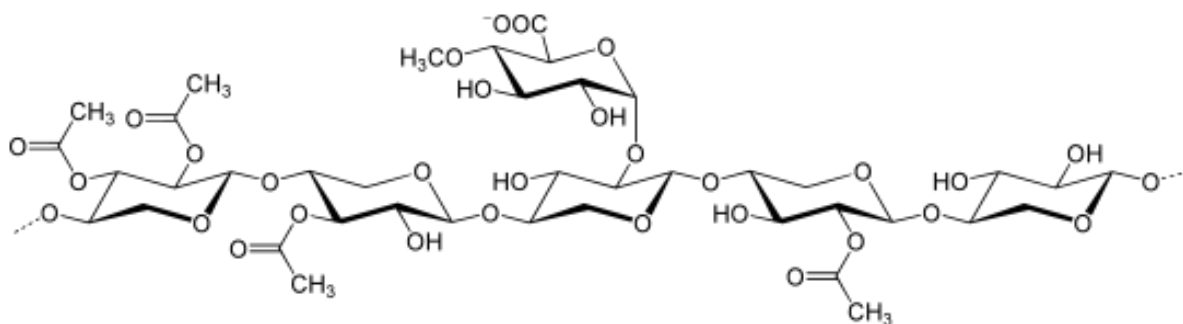


Рисунок 2 – Структура гемицеллюлоз

Наиболее важными гемицеллюлозами являются ксиланы и глюкоманнаны. Ксиланы являются наиболее распространенными. Ксиланы являются основными гемицеллюлозными компонентами вторичных клеточных стенок, составляющих около 20-30% биомассы лиственных и травянистых растений. В некоторых тканях трав и злаков ксиланы могут составлять до 50% [73]. Ксиланы доступны в больших объемах в качестве побочных продуктов лесного, сельского хозяйства, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности. Гемицеллюлозы маннанового типа (глюкоманнаны и галактоглюкоманнаны) являются основными компонентами гемицеллюлоз древесины хвойных пород, а в лиственных породах они встречаются в небольших количествах.

В зависимости от происхождения (лиственные, хвойные и злаковые растения) состав и структура полисахарида сильно различается [74, 75]. Гемицеллюлозы во вторичной клеточной стенке лиственной древесины представлены в основном глюкуроноксиланом или 4-О-метилглюкуроноксиланом с некоторыми ацетильными группами. Гемицеллюлозы клеток хвойных пород в основном состоят из галактозы, глюкозы, маннозы или О-этилгалактозы [76].

Структура гемицеллюлоз различна и для различных частей одного и того же сырья. Метод извлечения также оказывает влияние на структуру и состав выделяемых гемицеллюлоз [75, 77, 78]. Одним из наиболее перспективных субстратов для получения гемицеллюлоз является пшеничная солома [79, 80]. Полученные гемицеллюлозы могут быть использованы для получения биотоплива [66, 81-83], упаковочных материалов [84-87], сорбентов [88-91] и биокompозитов [92].

1.1.1.3 Лигнин

Лигнин представляет собой сложный аморфный ароматический полимер, состоящий из фенилпропановых мономеров, химическая структура которых варьируется в зависимости от вида биомассы и метода выделения лигнина [93-95]. Доступность лигнина в пересчете на углерод

составляет порядка $>3 \cdot 10^{11}$ тонн, что представляет около 30% всего возобновляемого углерода. Лигнин является крупнейшим возобновляемым источником ароматических химических веществ [96, 97]. В растениях лигнин заполняет пространство между целлюлозой и гемицеллюлозой и обеспечивает жесткость клеточной стенки растений, а также связывает лигноцеллюлозную матрицу [36, 98].

Лигнин образован из трех монолигнолов (Рисунок 3), п-кумариновый, кониферилловый и синапиловый спирты [99]. Радикальное связывание этих монолигнолов (рис. 2) приводит к в образованию полимерных связей, которые в основном представлены эфирными связями (β -О-4, α -О-4 и 4-О-5) и связями С-С (β -1, β -5, 5-5' и β - β) [100]. Связи β -О-4 (β -арильный эфир) (Рисунок 4) встречаются в лигнине чаще остальных, их содержание составляет примерно 35-60% и 50-80% связей в хвойной древесине и древесины лиственных пород соответственно [101].

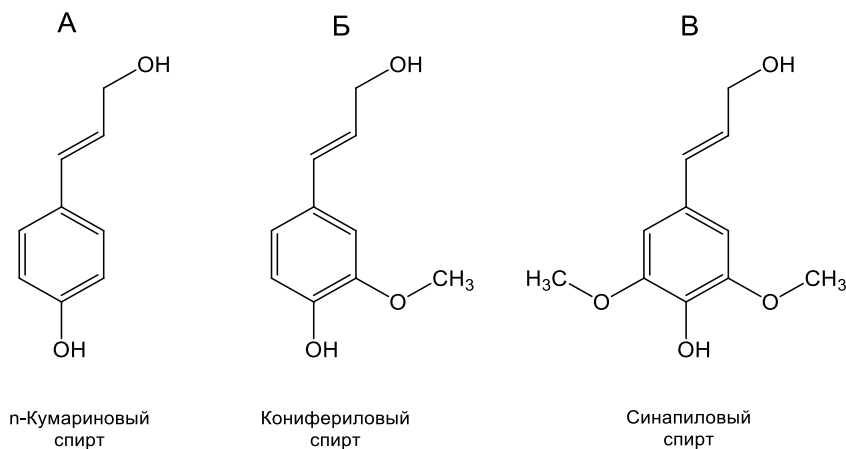


Рисунок 3 – Три монолигнола, образующие структуру лигнина

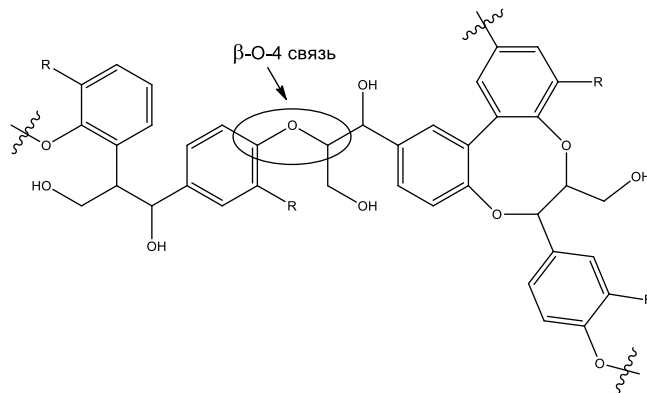


Рисунок 4 – Химическая структура лигнина R – H или -OCH₃

Реакционная способность молекул лигнина определяется наличием функциональных групп, преимущественно метоксильных, алифатических гидроксильных, фенильных, метильных, эфирных и карбонильных [102]. Тем не менее, высокая химическая стабильность и сложность структуры лигнина значительно ограничивает его применение, что делает разработку экологически безопасных и экономически выгодных методов его переработки в ценные химические продукты актуальной.

Хвойные породы древесины содержат примерно 25-31% лигнина, (25-29% гемицеллюлозы, целлюлоза 40-44% и экстрактивные вещества 1-5%). Лиственная древесина содержит 16-24% лигнина (25-35% гемицеллюлозы, 43-47% целлюлозы и 2-8% экстрактивные вещества) [96, 97]. Хвойный лигнин состоит практически целиком из гваяцилпропановых структурных единиц. В состав лиственного лигнина кроме гваяцилпропановых единиц входят в большом количестве сирингилпропановые единицы. В состав некоторых лигнинов, главным образом травянистых растений, входят единицы, не содержащие метоксильных групп — гидроксифенилпропановые единицы [96, 97].

Традиционно лигнин извлекают методами сульфатной и сульфитной варки лигноцеллюлозного сырья. Такие лигнины имеют более конденсированную структуру по сравнению с нативными лигнинами, а также содержат в своем составе серу, представляющую собой каталитический яд и опасный загрязнитель. Одним из интенсивно исследуемых способов получения относительно чистого и более реакционноспособного лигнина является метод органосольвентной варки. Однако даже такой щадящий способ приводит к частичной конденсации лигнина параллельно с расщеплением β -арилэфирных связей [103].

Возобновляемость и устойчивость макромолекулы лигнина способна обеспечить производство полимеров, топлива, сорбентов и продуктов тонкого химического синтеза. Полимеры на основе лигнина способны найти применение в производстве медицинских препаратов и продуктов на биологической основе, а также твердых пен, автомобильных тормозных колодок и эпоксидных смол [104, 105].

По состоянию на 2010 г. около $5 \cdot 10^7$ тонн лигнина добывается из древесных источников, и только 2% используется в качестве компонентов клеев, углеродных материалов [106], эмульгаторов [95] и для других промышленных приложений [107]. Как побочный продукт производства бумаги и целлюлозы лигнин традиционно сжигается для выработки тепла, однако для полного раскрытия его потенциала в качестве твердого топлива необходим ряд дальнейших исследований [108, 109].

1.1.2 Субстраты используемые в данной работе

1.1.2.1 Костра льна

Льняная костра является основным отходом (до 70 мас.%) при производстве льноволокна. Она представляет собой одревесневшие части стебля льна преимущественно в виде небольших соломок. В состав костры льна входит около 25% лигнина, 50% целлюлозы и 20% гемицеллюлоз, и эти показатели могут варьироваться в зависимости от зрелости растений, места их произрастания и части стебля костры льна [1, 9, 110, 111]. Выход костры составляет 2,5 т на каждую тонну произведенного волокна [112]. Такой объем лигноцеллюлозной биомассы, образующееся в сельском хозяйстве в качестве отходов, следует рассматривать в качестве биоресурса, а разработка методов комплексной переработки костры льна считать актуальной задачей.

1.1.2.2 Древесина ели

Ель — древесина деревьев рода Ель (лат. *Picea*), которую, как и древесину пихты, сосны и лиственницы, относят к хвойным породам. В Европе и большей части Северной Азии это название относят почти исключительно к древесине Ели обыкновенной (лат. *Picea abies*), в Северной Америке так называют прежде всего древесину Ели ситхинской (лат. *Pices sitchensis*). На международном рынке есть целый ряд других сортов ели, древесина которых находит различное применение [113].

Хозяйственное значение еловой древесины таково, что Ель обыкновенную в центральноевропейских лесных хозяйствах часто называют хлебным деревом. В Германии, особенно в Западной Германии, ель занимает более 3 миллионов га, что составляет свыше 30 % общей площади лесов. При этом основная часть елей растёт в высокогорье Альп и на более низких горах. Используют эту древесину прежде всего для производства бумаги и целлюлозы, для изготовления мебели, строительства внутри помещений, а также как дрова [113].

1.2 Переработка лигноцеллюлозной биомассы на твердых катализаторах

Одной из главных проблем переработки лигноцеллюлозной биомассы является одновременное выделение трех основных компонентов: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина с максимальной валоризацией каждого из них [114, 115]. Учитывая различную природу этих биополимеров, и, как следствие, реакционную способность, выделение каждого из этих компонентов требует особого подхода [116-118].

Терморастворение является одной из базовых технологий переработки биомассы обеспечивающая достаточно эффективную деполимеризацию лигнина, поэтому интерес к этой технологии в последние годы растет [119]. Одним из основных преимуществ терморастворения, по

сравнению с такими методами как пиролиз и газификация, является отсутствие необходимости предварительной сушки растительной биомассы, которая является энергоемкой стадией и негативно сказываются на экономической составляющей процесса [120]. В результате терморастворения ЛЦБ можно получить бионефть с низким содержанием кислорода и/или набор метоксифенолов (сирингол, гваякол) и их производных, а также фенольные ди-, тримеры и олигомеры [121]. Терморастворение может быть как каталитическим, так и протекать в отсутствие катализатора. Процесс обычно проводят в диапазоне температур 200–400°C, при высоком давлении (5–28 МПа), в среде водорода и/или водороднодонорных растворителей [122]. Изучается водная термоконверсия лигнина [97]. Субкритическая вода ($\leq 374^{\circ}\text{C}$ и 22 МПа) имеет иные свойства, чем вода при комнатной температуре и сверхкритическая вода ($\geq 374^{\circ}\text{C}$ и 22 МПа). Субкритическая вода обладает низкой вязкостью и обеспечивает высокую растворимость органических соединений, что делает ее подходящей реакционной средой для конверсии биомассы. Вода в процессах термоконверсии является не только «зеленым» экологически чистым растворителем, она выступает в качестве реагента и катализатора [119]. Термическая конверсия является экологически чистым методом деполимеризации лигнина, способным обеспечить минимальное количество отходов, а также высокую конверсии сырья [123].

Предпринимаются многочисленные попытки исследовать механизмы деполимеризации лигнина в процессе термоконверсии биомассы с целью оптимизации производства ароматических производных с высокой добавленной стоимостью [123, 124]. Однако сложность и многокомпонентность субстрата, повышенные давление и температура процесса, многофазная среда и высокие содержания воды в системе являются серьезным препятствием применению современных физико-химических методов (*in situ* и *operando*) для исследования механизмов.

Выход и состав продуктов терморастворения сильно зависят от температуры и времени реакции, в то время как давление и скорость перемешивания оказывают меньшее влияние [123]. Чрезмерное повышение температуры процесса приводит к реполимеризации промежуточных продуктов и повышению содержания твердого остатка [124]. Избыточное время протекания реакции также вызывает конденсацию низкомолекулярных продуктов в кокс [97, 125]. Значительный эффект на термоконверсию лигноцеллюлозной биомассы способно оказать присутствие катализатора. В присутствии таких катализаторов как Ru/C [21], Pt/C, Rh/C [22, 23], ZnPd/C [24, 25], Ni/C [23, 26] наблюдается повышение выходов низкомолекулярных продуктов, а также снижение содержания твердого остатка.

1.2.1 Восстановительное каталитическое фракционирование

Как отдельную стратегию переработки ЛЦБ, выделяют восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ) [24, 126, 127]. ВКФ ориентировано на переработку ЛЦБ и включает в себя растворение лигнина в водно-органическом растворителе, сопровождающееся одновременной деполимеризацией полимера и стабилизацией реакционноспособных промежуточных продуктов в восстановительной среде [128-131].

В процессе ВКФ, также как и в термокаталитической конверсии, используются катализаторы на основе переходных или благородных металлов в присутствии водорода или доноров водорода (метанол, этанол, изопропанол, муравьиная кислота и др.). Такой подход обеспечивает разрыв связей С–О–С, С–С и позволяет стабилизировать реакционные промежуточные соединения по восстановительному механизму [18, 132, 133]. ВКФ ЛЦБ в отдельных случаях обеспечивает близкий к теоретическому выход монофенольных соединений, а также сохраняет целлюлозу и гемицеллюлозы, что соответствует стратегии «Lignin first» [132, 134, 135].

1.2.2 Катализаторы на основе Ru в процессах переработки компонентов лигноцеллюлозной биомассы

Стадия стабилизации промежуточных продуктов деполимеризации лигнина в восстановительной среде предотвращает их конденсацию и приводит к повышению выхода целевых соединений – метоксифенолов. Эффективность стабилизации напрямую зависит от источника водорода и от гидрирующей способности металла в выбранной реакционной среде [29].

Гомогенные и гетерогенные каталитические системы на основе рутения не получили распространения в нефтехимии и химическом синтезе. Подавляющее большинство процессов осуществляются в газовой фазе или в органической растворителе на платиновых, палладиевых, родиевых и никелевых катализаторах весьма успешно адаптированы для обеспечения оптимальной активности и селективности в отношении желаемых продуктов [29].

Однако в случае с жидкофазными процессами переработки лигноцеллюлозной биомассы и её компонентов в водных и водноспиртовых средах установлено, что катализаторы на основе рутения проявляют большую гидрирующую активность по сравнению с другими металлами платиновой группы. Имеется ряд работ, посвященных изучению механизма гидрирования в спиртах и водно-спиртовых средах в присутствии Ru-катализаторов, которые в той или иной степени объясняют удивительно высокую активность рутения по сравнению с другими металлами Pt-группы [27-29, 136-146].

Предполагается, что промотирующий эффект воды состоит в следующем; с одной стороны, адсорбированные молекулы воды, взаимодействуя с адсорбированными молекулами кислоты, способны понижать энергию активации процесса гидрирования карбонильной группы [27], с другой стороны, молекулы воды, адсорбированные на поверхности рутения, способны поляризоваться и претерпевать диссоциацию, что приводит к формированию поверхностных Ru-ОН групп и ионов H^+ , которые участвуют в протонировании карбонильной группы [28, 29]. Диссоциация воды на Ru также исследовалась в паровой фазе; установлено образование поверхностных гидроксильных интермедиатов и свободных протонов, которые впоследствии могут положительно влиять на реакцию гидрирования [147, 148].

В ряде работ установлено, что Pd по сравнению с Ru обладает меньшей активностью к гидрогенолизу спиртов [149, 150], что должно оказать влияние на распределение производных гваякола и сирингола в продуктах деполимеризации лигнина. Такое предположение находит экспериментальное подтверждение; установлено, что деполимеризация лигнина в присутствии Ru/C по сравнению с Pd/C сопровождается образованием мономерных продуктов более глубокого гидрирования. В присутствии Pd/C наблюдается селективное образование пропанол- производных гваякола и сирингола (>91 отн.%). В присутствии Ru/C суммарная селективность по пропилгваяколу и пропилисиринголу, продуктам более глубокого гидрирования, составила 75 от.%, тогда как для Pd/Cне привысила 4 от.% [131].

Частицы металлического рутения на различных углеродных и оксидных носителях являются наиболее эффективными катализаторами селективного гидрирования карбонильных соединений в соответствующие спирты [151]. Максимальные выходы целевых продуктов, по сравнению с любыми другими металлическими катализаторами были получены на Ru-катализаторах в гидрировании глюкозы в сорбит [139], леволиновой кислоты в γ -валеролактон [152] и молочной кислоты в 1,2-пропандиол [153, 154]. Гидрирование ацетальдегида, пропаналя, ацетон и ксилозы в присутствии Ru/Al₂O₃ также показало превосходство Ru по сравнению с другими металлами (Pt, Pd, Ni, Co) [155]. Промотирующий эффект воды также наблюдается в гидрировании н-валеральдегида в н-амиловый спирт на Ru/Al₂O₃ [156].

1.2.2.1 Деполимеризация лигнина на Ru-катализаторах

Далее будут обобщены последние достижения в области восстановительной деполимеризации лигнина в присутствии рутениевых катализаторов.

В последние годы интенсифицировались исследования по выявлению факторов, способствующих эффективной каталитической деполимеризации лигнина в фенольные и

ароматические соединения с высокой добавленной стоимостью [123, 124]. К наиболее важным факторам относятся состав катализатора, природа растворителя и источника водорода (молекулярный H_2 , доноры водорода). Эффективность действия коммерческих рутениевых катализаторов в процессах деполимеризации лигнина ограничена отсутствием в их составе кислотных каталитических центров. Это ставит задачу разработки методов целенаправленного дизайна бифункциональных рутениевых катализаторов и поиска доступных сокатализаторов. Наиболее распространенным методом дизайна бифункциональных катализаторов, содержащих металлические и кислотные центры является химическая модификация носителя. Среди способов модификации можно выделить кислотную обработку [157], окисление [158] и допирование [159] носителей.

В ряде работ изучена кислотная модификация углеродных носителей путем их окислительной обработки [158, 160, 161]. Мезопористый углеродный материал Сибунит с целью создания кислотных центров был модифицирован окислением смесью 20 об.% O_2 в N_2 в присутствии паров воды при заданной температуре (400 - 500 °C) [160] (см. Приложение А.1).

Использование в процессе деполимеризации органосольвентного лигнина березы Ru-содержащего катализатора на основе окисленного углеродного материала Сибунит с большим количеством поверхностных кислотных центров позволило увеличить выход ароматических мономеров в 5 раз, а общий выход жидких продуктов более чем в два раза, по сравнению с некаталитическим процессом. При этом максимальный выход жидких продуктов составил 76 мас.%, а выход фенольных мономеров 10 мас.% [158] (см. Приложение А.1).

Более высокий выход жидких продуктов (81 мас.%) и фенольных мономеров (36 мас.%), получен в аналогичных условиях при использовании в качестве носителя углеродного материала Сибунит, который перед окислением предварительно измельчали [160]. Это позволило создать более высокую концентрацию поверхностных кислотных центров, способствующих эффективной деполимеризации лигнина (см. Приложение А.1).

Катализаторы с нанесенным на допированный азотом углерод Ru имеют значительно большую активность в деполимеризации лигнина березы по сравнению с коммерческим катализатором Ru/C, несмотря на значительно меньшее содержание рутения (1.5 и 5 мас.% соответственно) (см. Приложение А.1) [162]. Рутениевые катализаторы были синтезированы двухстадийным пиролизом смеси глюкозамина гидрохлорида, трихлорида рутения и меламина. Допирование атомами азота формирует дефектную структуру углерода, которая обеспечивает нанодисперсное распределение частиц Ru на подложке, а также позволяет изменять кислотно-основные свойства её поверхности. В

процессе деполимеризации лигнина березы в среде сверхкритического этанола и водорода выход фенольных мономеров в присутствии катализатора 1.5%Ru на N-содержащем углероде составил 30.6 мас.%, тогда как в присутствии коммерческого 5%Ru/C не привысил 15.7 мас.% [162]. Несмотря на значительное повышение эффективности процесса, часть Ru в этом катализаторе недоступна для взаимодействия с лигнином вследствие экранирования углеродным слоем. Доступность частиц Ru была повышена при синтезе катализатора путем импрегнирования хлоридом рутения (III) допированного азотом углеродного носителя [163]. Это привело к увеличению эффективности действия катализатора. Выход фенольных мономеров в присутствии катализатора 1.5%Ru/N-содержащих углерод составил 40.7 мас.%, когда как в случае коммерческого катализатора 5%Ru/C не привысил 17.7 мас.%.

Катализатор с Ru, нанесенным на модифицированный свинцом оксид алюминия (Ru-W/Sn-AlOx) эффективен в деполимеризации лигнина сосны в среде диоксан:метанол (5:1) [159]. В его присутствии выход жидких продуктов составил 94.3 мас.%, а фенольных мономеров 15.7 мас.%. при температуре 300 °C в течение 12 ч. После трех каталитических циклов выход жидких продуктов уменьшился до 86.7 мас.%, а фенольных мономеров до 13.4 мас.% (см. Приложение А.1).

Альтернативой целенаправленному дизайну рутениевых катализаторов является использование уже известных коммерческих катализаторов, а повышение эффективности процесса деполимеризации лигнина можно достичь за счет применения сокатализатора. В работе [164] показано, что лигнин кукурузы может быть эффективно деполимеризован в присутствии смеси коммерческого катализатора 5%Ru/C и $ZnCl_2$ при нагреве СВЧ. В качестве растворителя использовали метанол с добавкой муравьиной кислоты, которая выступает в качестве кислотного катализатора и донора водорода. При использовании этой каталитической системы выход жидких продуктов составил 91,1 мас.%, и фенольных мономеров 13,4 мас.% при температуре процесса 160 °C [164] (см. Приложение А.1).

В работе [165] качестве сокатализатора процесса деполимеризации лигнина сосны, осуществляемого в присутствии коммерческого катализатора Ru/C предложено использовать добавку MgO/ZrO_2 . Предполагается, что рутений способен катализировать дегидрирование этанола до ацетальдегида, а MgO/ZrO_2 – альдольную конденсацию ацетальдегида с формальдегидом. В итоге это приводит к образованию C_3 альдегидов, которые в дальнейшем превращаются в более высокомолекулярные продукты. В присутствии коммерческого катализатора 5%Ru/C выход фенольных мономеров составил 10.9 мас.%, а при использовании добавки MgO/ZrO_2 выход мономеров удалось повысить до 18.3 мас.% [165] (см. Приложение А.1).

Известно, что деполимеризация лигнина эффективно протекает в присутствии щелочей, однако при этом наблюдается значительное коксообразование. В работе [166] изучен процесс деполимеризации лигнина сосны в присутствии коммерческого катализатора Ru/C и различных щелочных добавок. Установлено, что совместное использование Ru/C и NaOH позволяет значительно повысить выход жидких продуктов (до 60 мас.%) и фенольных мономеров (до 13 мас.%), при снижении количества твердого остатка с 42 до 14 мас.% (см. Приложение А.1).

1.2.2.2 Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы на Ru-катализаторах

Деполимеризация нативного лигнина в процессах восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ) осуществляется без его предварительного выделения из лигноцеллюлозной биомассы.

В работе [167] сопоставлена эффективность действия трех коммерческих катализаторов на основе благородных металлов (Ru Pt, Pd), нанесенных на углерод в процессе ВКФ древесины березы в водно-метанольной среде. Наиболее высокая конверсия (79.2 мас.%) и выход монофенольных соединений (41,4 мас.%) наблюдались в присутствии катализатора Ru/C при температуре 250 °C и продолжительности процесса 8 часов. Авторы предположили, что более высокая активность катализатора Ru/C обусловлена меньшим размером частиц металла, по сравнению с катализаторами Pt/C и Pd/C (см. Приложение А.2).

Более высокий выход фенольных мономеров (до 50,5 мас.%) в процессе ВКФ древесины березы в присутствии коммерческого катализатора Ru/C наблюдался при повышении давления водорода в работах [168] (до 50,5 мас.%) и [21] (52,0 мас.%). Выход фенольных мономеров в процессе ВКФ древесины ели оказался значительно ниже, чем в случае древесины березы, и составил 14,1 мас.% [168]. Такой результат не является неожиданным, т.к. лигнин хвойной древесины, состоит преимущественно, из гваяцильных структур, и имеет более конденсированное строение и меньшую реакционную способность, чем лиственный лигнин, в котором преобладают сингильные структуры (см. Приложение А.2).

При изучении процесса восстановительного фракционирования древесины ели в присутствии рутения, нанесенного на окисленный углеродный материал Сибунит, установлено, что повышение кислотности катализатора интенсифицирует реакции гидродеоксигенации жидких продуктов, образующихся при деполимеризации лигнина [169]. Основными фенольными мономерами являются 4-пропилгваякол, 4-пропенилгваякол и 4-пропанолгваякол. Установлено влияние температуры и

продолжительности процесса ВКФ древесины ели на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов. Максимальный выход фенольных мономеров (30 мас.%) достигается при температуре 225°C в течение 3 ч (см. Приложение А.2).

В работе [170] изучен процесс восстановительного каталитического фракционирования древесины и коры черной акации в присутствии коммерческого катализатора Ru/C. Исследовано влияние на выход и состав жидких продуктов таких факторов, как температура процесса (200–250 °C), его продолжительность (1–6 ч) и величина загрузки катализатора. Увеличение температуры и продолжительности процесса монотонно повышают выход жидких продуктов, тогда как увеличение загрузки катализатора позволяет селективно повысить выходы фенольных мономеров без изменения выхода алифатических соединений. Максимальный выход фенольных мономеров из древесины составил 8 мас.%, а из коры черной акации 4 мас.%. Основными из них являлись пропил- и пропанолзамещенные производные гваякола и сирингола. Использование Al_2O_3 в качестве носителя Ru привело к снижению выхода фенольных мономеров на 30% (см. Приложение А.2).

Показана возможность использования добавок формальдегида в качестве стабилизирующей добавки в процессе восстановительно фракционирования древесины бука и тополя [171]. Полученные данные свидетельствуют о том, что формальдегид препятствует образованию С-С-связей и его введение в реакционную смесь увеличивает выход метоксифенолов с 35 до 47 мас.% для древесины бука и с 25 до 78 мас.% для древесины тополя (см. Приложение А.2).

Влияние природы растворителя в процессе ВКФ в присутствии катализатора Ru/C изучено на примере древесины эвкалипта [172]. В среде н-бутанола выход жидких продуктов составил 5,6 мас.%, а выход фенольных мономеров не превысил 10 мас.%. В водной среде наблюдается более высокий выход жидких продуктов (13,6 мас.%) и фенольных мономеров (35,0 мас.%). При использовании смеси бутанол:вода (1:1) выход жидких продуктов достигал 49,6 %, а выход метоксифенолов – 50 мас.%. При использовании воды в качестве растворителя наблюдается образование пропилциклогексанола и этилциклогексанола, вследствие интенсификации реакции гидрирования ароматического кольца в присутствии катализатора Ru/C (см. Приложение А.2).

Влияние таких характеристик рутениевого катализатора как его кислотность, содержание металла и его дисперсность, фракционный состав зерна катализатора на его каталитические свойства в процессе ВКФ костры льна подробно изучено в работе [161]. В качестве носителя, использован графитоподобный мезопористый углеродный материал Сибунит. Установлено, что с повышением кислотности катализатора происходит увеличение выхода метоксифенолов с 1,1 до 10,2 мас.%. При этом возрастает содержание целлюлозы в твердом остатке с 68,5 до 79,5 мас.%, а также снижается

содержание в нём гемицеллюлоз с 4,2 до 5,8 мас.% и лигнина с 27,3 до 15,5 мас.%. Гранулированные катализаторы Ru/C менее эффективны в процессе ВКФ костры льна. Максимальный выход метоксифенолов в присутствии гранулированного катализатора не превышает 5,4 мас.% (см. Приложение А.2).

Выход фенольных мономеров в процессе ВКФ на рутениевом катализаторе существенно зависит от источника лигнина и уменьшается в следующем порядке: лиственные породы > травянистые растения > хвойные породы [173]. Катализатор на основе рутения, нанесенного на углеродные нанотрубки позволяет достичь выхода фенольных мономеров до 46 мас.% в процессе ВКФ древесины березы, 23 мас.% из биомассы мискантуса и 16 мас.% из древесины ели (см. Приложение А.2).

В работе [131] обнаружено, что в процессе ВКФ древесины березы в присутствии катализатора Ru/C глубина гидрирования образующихся мономерных фенолов выше, чем в случае катализатора Pd/C. В присутствии Ru/C суммарная селективность по пропилгваяколу и пропилсиринголу (продуктам более глубокого гидрирования) составила 75 от.%, тогда как для Pd/C не превысила 4 от.%. Однако суммарные выходы фенольных мономеров для катализаторов Ru/C и Pd/C близки (48 и 49 мас.% соответственно) (см. Приложение А.2).

1.3 γ -Валеролактон как перспективная молекула-платформа

γ -Валеролактон – молекула-платформа, которая представляется одним из наиболее ценных химических веществ, получаемых из лигноцеллюлозной биомассы. ГВЛ может использоваться для получения химических продуктов с высокой добавленной стоимостью, биополимеров, моторных топлив, топливных присадок. Он обладает низкой токсичностью, и в качестве зеленого растворителя применяется в парфюмерной и пищевой отраслях промышленности [6, 11, 13, 14, 174-176].

Интерес к получению ГВЛ в последние годы значительно вырос [177]. Основным методом синтеза ГВЛ является гидрирование левулиновой кислоты и ее эфиров – алкил-левулинов (АЛ) [14, 178-181].

1.3.1 Субстраты синтеза ГВЛ – левулиновая кислота и алкил-левулинаты

Левулиновая кислота или 4-оксопентановая кислота — одноосновная карбоновая кислота, первый простейший представитель γ -кетокислот которая рассматривается как молекула-платформа и является продуктом кислотного гидролиза целлюлозы и гемицеллюлоз [10, 11]. ЛК представляет собой твёрдое кристаллическое вещество белого цвета, растворимое в воде, спиртах, эфирах. Наличие карбонильной и карбоксильной групп делает левулиновую кислоту высокореакционным субстратом, что позволяет в последующем преобразовать ее в ряд ценных химических продуктов с

высокой добавленной стоимостью на биологической основе [182, 183]. ЛК является субстратом для производства ароматизаторов, масляных добавок, фармацевтических препаратов и пластификаторов, а также используется в качестве растворителя [184].

В промышленности, левулиновую кислоту получают, используя в качестве субстрата глюкозу и лигноцеллюлозную биомассу. Однако крупномасштабное применение ЛК на промышленном уровне еще не освоено. Объясняется это текущим уровнем развития методов получения ЛК; в рамках как гомогенного, так и гетерогенного катализа выход целевого продукта не превышает 65 мас.% [182, 183, 185]. Образование ЛК неизбежно сопровождается образованием муравьиной кислоты (ЛК и МК образуются в эквимольных соотношениях), а также ряд нежелательных побочных реакций ведет к образованию нерастворимых форм гуминов, что значительно снижает выход целевого продукта [14, 186].

Алкил-левулинаты – сложные эфиры левулиновой кислоты, которые получают в среде соответствующего эфиру спирта и в присутствии кислотного катализатора. АЛ находят применения в качестве топливных присадок, а также субстратов для синтеза таких веществ как γ -валеролактон [187]. В рамках процессов каталитического переноса водорода, АЛ представляют особый интерес, поскольку использование эфиров в качестве субстрата предотвращает разрушающее воздействие кислотной функциональности ЛК на оборудование и катализатор [188].

1.3.2 Области применения ГВЛ

1.3.2.1 ГВЛ как зеленый растворитель

ГВЛ является многообещающей заменой токсичным полярным апротонным растворителям [189]. Низкая температура плавления ($-31\text{ }^{\circ}\text{C}$), высокая температура кипения ($207\text{ }^{\circ}\text{C}$) и вспышки ($81\text{ }^{\circ}\text{C}$) делают его чрезвычайно ценным растворителем, не говоря уже о низкой токсичности ГВЛ, высокой стабильности и низком давлении паров ($0,65\text{ кПа}$). ГВЛ смешивается с водой в любых соотношениях, не образуя азеотропов, что значительно упрощает его отделение. Помимо этого, ГВЛ обладает отчетливым травяным запахом, который помогает легко идентифицировать возможные утечки растворителя [11, 175]. Особенно эффективным, в качестве растворителя, ГВЛ оказался в процессах превращения целлюлозы и гемицеллюлоз (Рисунок 5) вследствие повышения их реакционной доступности [190]. Предварительная обработка *пеннисетума гибридного* в среде ГВЛ:вода, позволяет эффективно удалить лигнин, при сохранении большей части структуры целлюлозы и гемицеллюлоз [191]. Гумины, которые обычно образуются в качестве продуктов разложения, растворимы в ГВЛ, благодаря чему присутствие твердых веществ в реакционной среде сводится к минимуму. Использование смесей ГВЛ: вода в качестве растворителя увеличивает

скорость реакций, поэтому требуются пониженные концентрации минеральных кислот по сравнению с водной средой [192-196]. Применение ГВЛ в качестве растворителя также позволяет увеличить выход целевого продукта, например, вследствие уменьшения деградации фурфурола в монофазных системах [197].

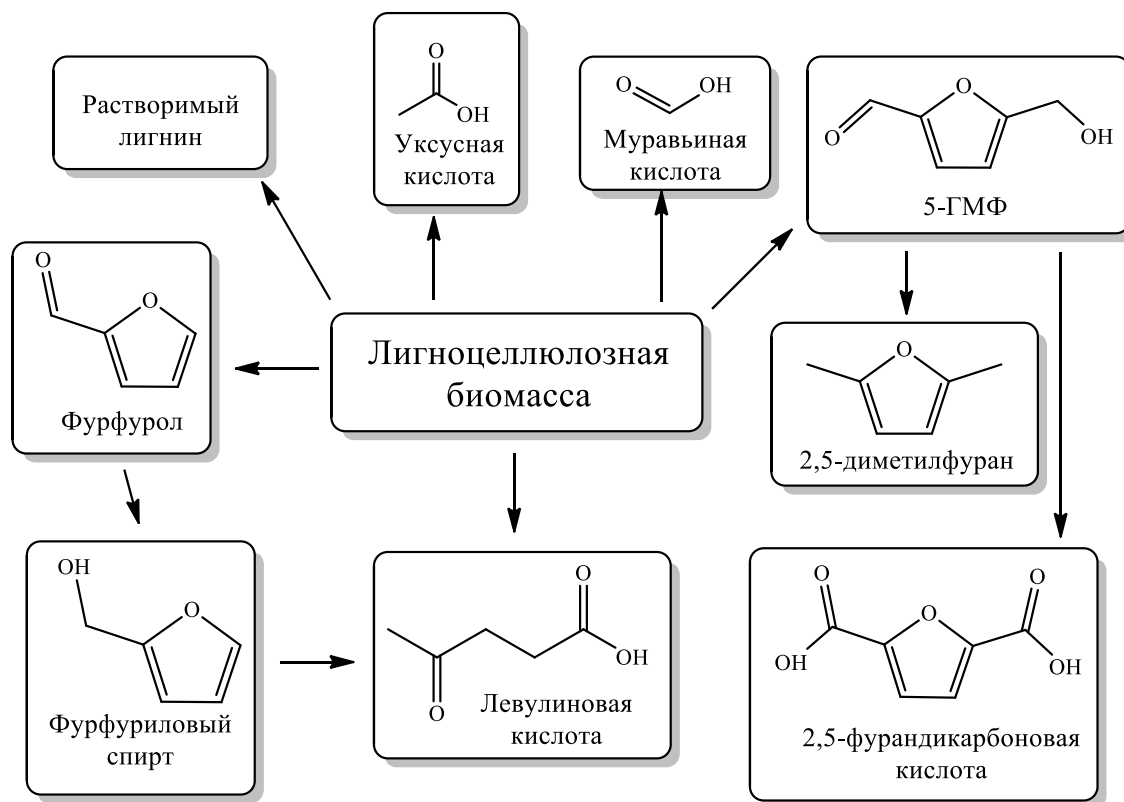


Рисунок 5 – Переработка лигноцеллюлозной биомассы с использованием ГВЛ в качестве растворителя (адаптировано из [11])

Добавление ГВЛ к воде при переработки бумажных отходов разбавленными растворами H_2SO_4 повышает реакционность растворенных сахаров, что позволяет снизить температуру проведения реакции с 200°C до 180°C и повысить выход левулиновой кислоты с 15 до 32 мол.% при отсутствии потерь ГВЛ по завершению реакции [198].

Предложен вариант переработки отработанных микробных топливных элементов при использовании ГВЛ в качестве растворителя. Процесс проводят в водной среде, при микроволновом нагревании в присутствии как минеральных, так и твердых кислот. Добавление ГВЛ к воде до 30 об.% повышает выход левулиновой кислоты на 5 мол.% [199].

1.3.2.2 ГВЛ и его производные в качестве компонентов моторного топлива

ГВЛ и его производные могут быть использованы в качестве присадок к моторным топливам. Например, смесь обычного бензина с ГВЛ (90:10 об.%, соответственно) оказалась более эффективной по сравнению со смесью бензин: этанол. Добавление ГВЛ не привело к повышению октанового числа, но улучшило сгорание топлива из-за более низкого давления паров ГВЛ [175].

Использование чистого ГВЛ в качестве топлива, не представляет интереса вследствие его низкой энергетической плотности, однако каталитическая конверсия ГВЛ на различных каталитических системах могут приводить к образованию C_9 алкенов, которые, после гидрирования до алканов находят применение в качестве моторного топлива [153, 200-203] (Рисунок 6). Декарбоксилирование ГВЛ в среде водорода при больших давлениях в присутствии алюмосиликатов ведет к образованию бутена и углекислого газа в эквимольных количествах.

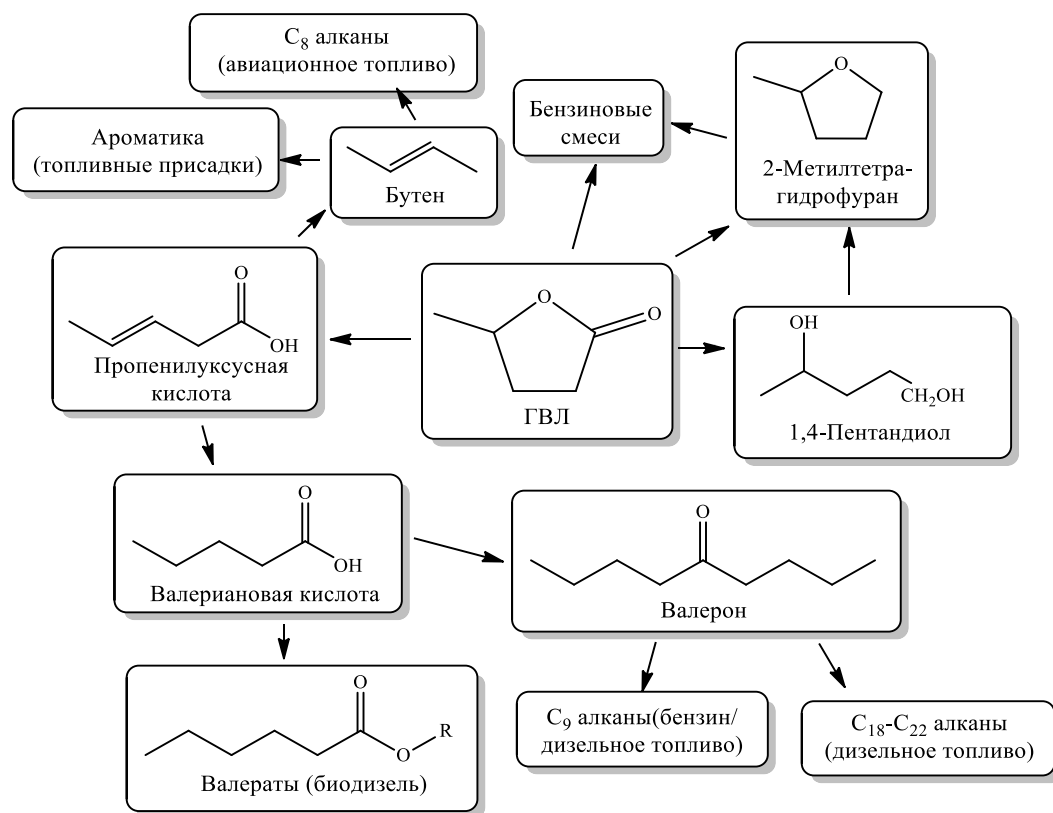


Рисунок 6 – Переработка ГВЛ в компоненты моторных топлив (адаптировано из [153, 201-203])

Данная смесь затем направляется в реактор олигомеризации, где в присутствии твёрдых кислотных катализаторов, таких как Amberlyst-70 или HZSM-5 происходит объединение бутеновых мономеров с образованием конденсированных алкенов, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве моторного топлива [202, 203]. ГВЛ, в присутствии палладиевого

катализатора на модифицированном кремнием ниобиевом оксидном носителе может быть эффективно переработан в валериановую кислоту [201]. Из которой в дальнейшем могут быть получены валераты (биодизель) и валерон, который, в присутствии катализаторов $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Pd/Nb}_2\text{O}_5$ может быть переработан до C_9 (бензин/дизельное топливо) и $\text{C}_{18}\text{-C}_{22}$ алканов (дизельное топливо) (Рисунок 6) [153, 203].

1.3.2.3 Применение ГВЛ в других областях

Разработка доступных методов синтеза ГВЛ способствует развитию экологически чистых путей производства ароматических углеводородов и других широко используемых химикатов [204]. Конверсия ГВЛ на цеолитных катализаторах при высоких температурах ($500\text{ }^\circ\text{C}$) позволяет ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилол получить с высоким выходом [205]. ГВЛ можно использовать в качестве исходного сырья при производстве валериановой кислоты [206], пропандиола [207, 208], аминсоединений [209]. Из производных ГВЛ могут быть получены полимеры, аналогично синтезируемые на основе не возобновляемого ископаемого сырья. Такой мономер как α -метил- γ -валеролактон, может быть получен из ГВЛ с использованием металлических катализаторов. Конверсия метилпентеноатов, полученных из ГВЛ, позволяет получить диметиладипат для производства нейлона [178, 210]. Реакция раскрытия цикла ГВЛ в присутствии производных аминов и кислот Льюиса, таких как AlCl_3 и SnCl_2 , позволяет получить гидрокси(амино)амиды [209] (Рисунок 7).

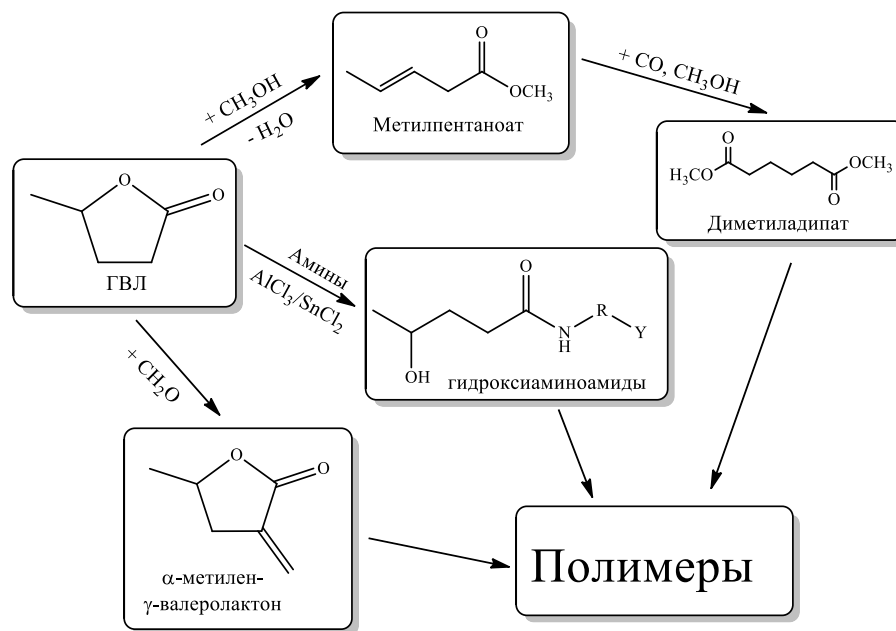


Рисунок 7 – Маршруты синтеза полимеров на основе ГВЛ (адаптировано из [11])

ГВЛ также нашел применение в пищевой и фармацевтической промышленности [211, 212]. В целом, использование получаемого из биомассы ГВЛ, является многообещающей альтернативой традиционным методам синтеза востребованных химических соединений из ископаемого органического сырья.

1.3.3 Методы получения ГВЛ

Получение ГВЛ путем гидрирования леулиновой кислоты и ее сложных эфиров можно осуществить с использованием различных восстановителей. На данный момент наиболее распространены методы прямого гидрирования молекулярным H_2 при повышенном давлении (> 3 МПа) [196, 213, 214]. Более привлекательной альтернативой с точки зрения безопасности процесса и его экономичности может оказаться использование доноров водорода, таких как муравьиная кислота или вторичные спирты.

1.3.3.1 Муравьиная кислота в качестве источника водорода

В реакциях гидрирования ЛК с использованием муравьиной кислоты (МК) в качестве источника водорода применяются в гомогенные и гетерогенные каталитические системы на основе, как благородных, так и неблагородных металлов [215-218].

Муравьиная кислота, как источник водорода, привлекает особое внимание, поскольку при кислотном гидролизе углеводов, биомассы возможно образование леулиновой и муравьиной кислот со стехиометрией 1:1. Из-за побочных реакций промежуточных продуктов дегидратации, выход ЛК, получается ниже, чем МК, что позволяет обеспечить полное гидрирование ЛК [219-221].

Использование МК в качестве источника водорода имеет ряд недостатков, таких как необходимость использования гомогенных каталитических систем на основе драгоценных металлов (Pd, Pt, Rh), и/или жесткие условия реакции, аналогичные прямому гидрированию [222-224]. Катализаторы на основе недорогих переходных металлов, таких как Cu/ Al_2O_3 , при гидрировании ГВЛ подвергаются быстрой деактивации вследствие интенсивного выщелачивания и спекания активного компонента [217, 225-228].

1.3.3.2 Спирты в качестве источника водорода

Другой альтернативой прямому гидрированию ГВЛ является использование спиртов в качестве источника водорода. В этом случае процесс реализуется путем каталитического переноса водорода через реакцию Меервейна-Понндорфа-Верлея (МПВ). Этот процесс также называют

трансферным гидрированием (Рисунок 8). Одним из преимуществ МПВ реакции является возможность использования катализаторов на основе неблагородных металлов в относительно мягких условиях реакции [229]. Отработанный донор водорода, находящийся после гидрирования в окисленной форме, может использоваться в виде товарных химикатов (кетонов) или подвергнут восстановлению на медных [230, 231] или никелевых катализаторах [232-234].

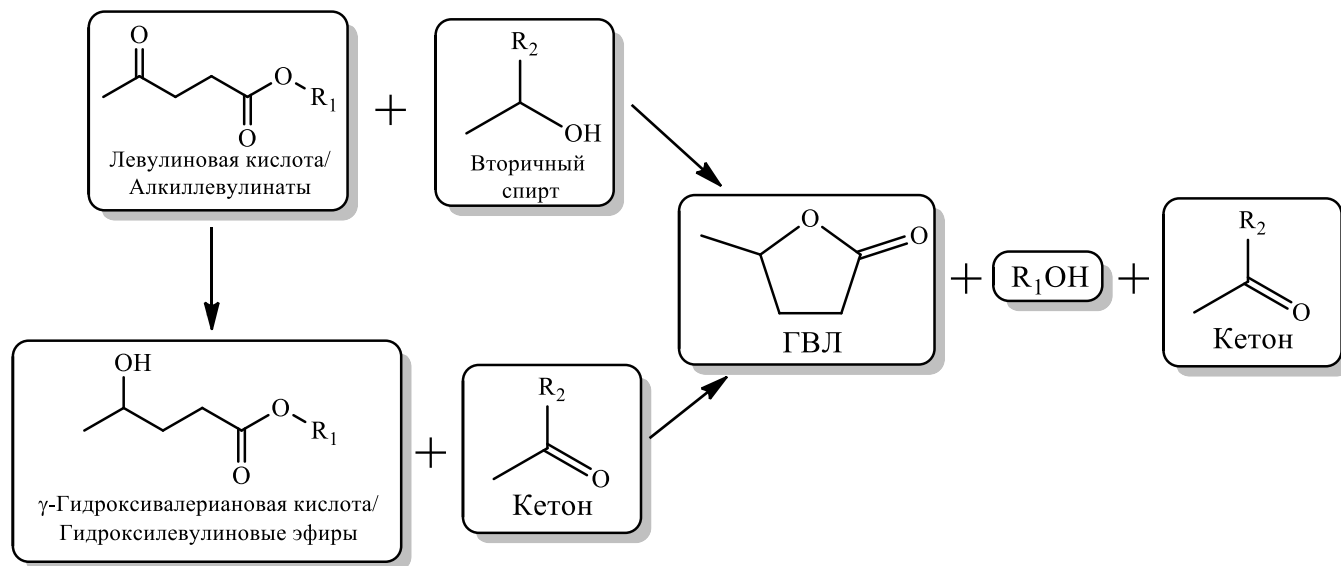


Рисунок 8 – Получение ГВЛ из ЛК ($R_1 = H$) и АЛ ($R_1 = C_xH_{2x+1}$) по реакции переноса водорода Меервейна-Понндорфа-Верлея (адаптировано из [224])

1.3.4 Процессы получения ГВЛ

ГВЛ можно получить из растительной биомассы посредством каскадного процесса, который начинается с гидролиза лигноцеллюлозной биомассы до сахаров, из которых получают левулиновую кислоту и алкиллевулины, затем они подвергаются гидрированию до ГВЛ в гомогенных и гетерогенных каталитических системах [11, 235-237] (Рисунок 9).

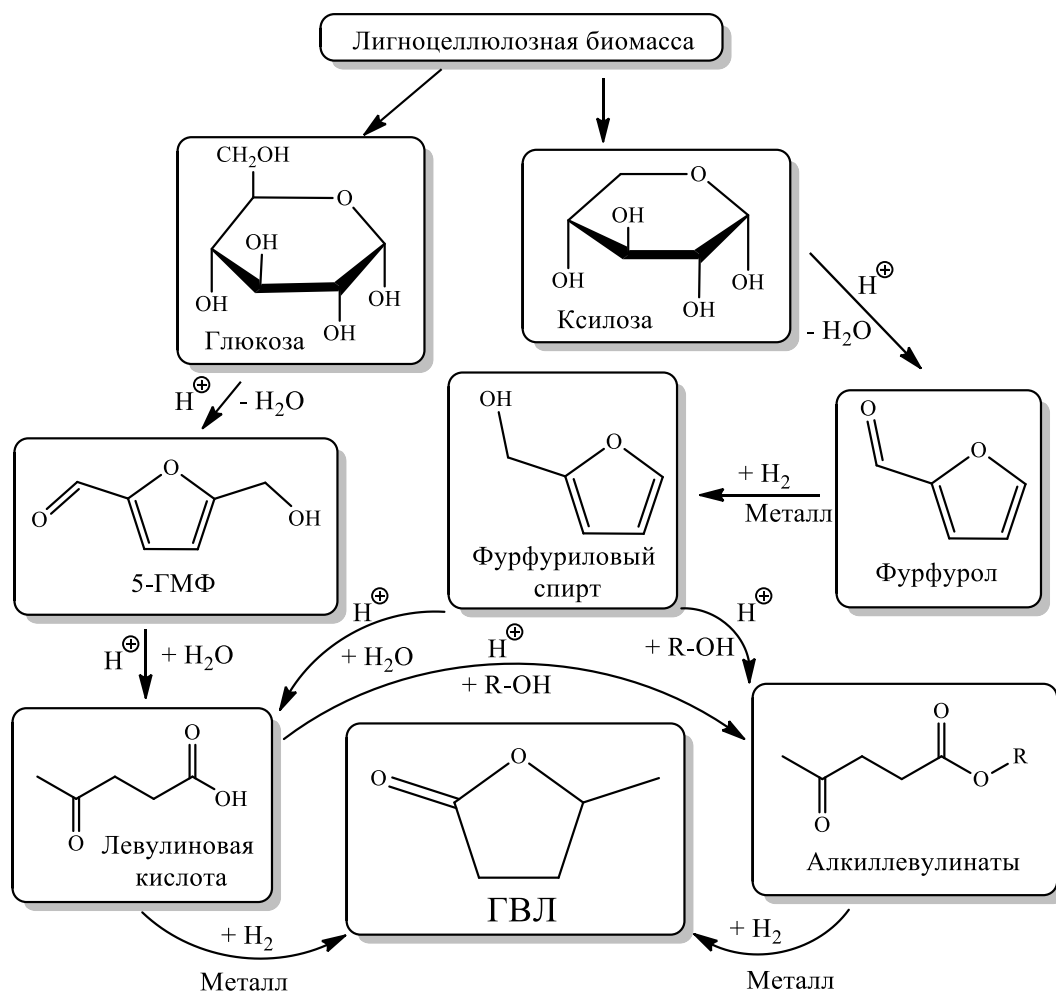


Рисунок 9 – Каскадный процесс получения ГВЛ из растительной биомассы (адаптировано из [238])

Для получения ГВЛ предложены так называемые «one-pot» процессы. Один из них основан на применении двухстадийной конверсии целлюлозы в двухфазной системе, состоящей из водного раствора HCl , NaCl и ГВЛ. На первой стадии целлюлоза подвергается кислотной конверсии в неорганической фазе. При этом выходы левулиновой и муравьиных кислот достигают 70%. На второй стадии органическая фаза, состоящая из ЛК, МК и ГВЛ, переносится в реактор с фиксированным слоем Ru-Sn/C катализатора, где происходит гидрирование ЛК под давлением молекулярного водорода 3,4 МПа с участием муравьиной кислоты в качестве донора водорода [238] (Рисунок 10).

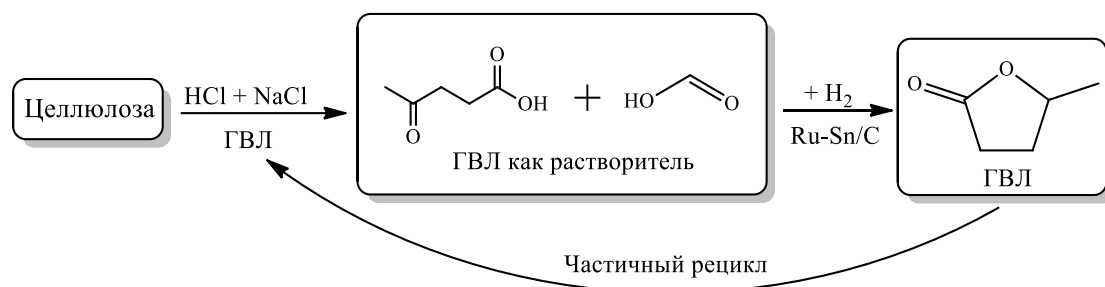


Рисунок 10 – Двухстадийный «one pot» метод получения ГВЛ из целлюлозы (адаптировано из [238])

В другом двухстадийном «one-pot» процессе получения ГВЛ используется фруктоза в качестве исходного субстрата и ГВЛ в качестве растворителя. На первом этапе фруктоза дегидратируется в оксиметилфорфузол (ОМФ), который далее превращается в ЛК. На втором этапе ЛК гидрируется до γ -гидроксивалериановой кислоты (ГВК), в присутствии гомогенного рутениевого катализатора [11, 239] (Рисунок 11).

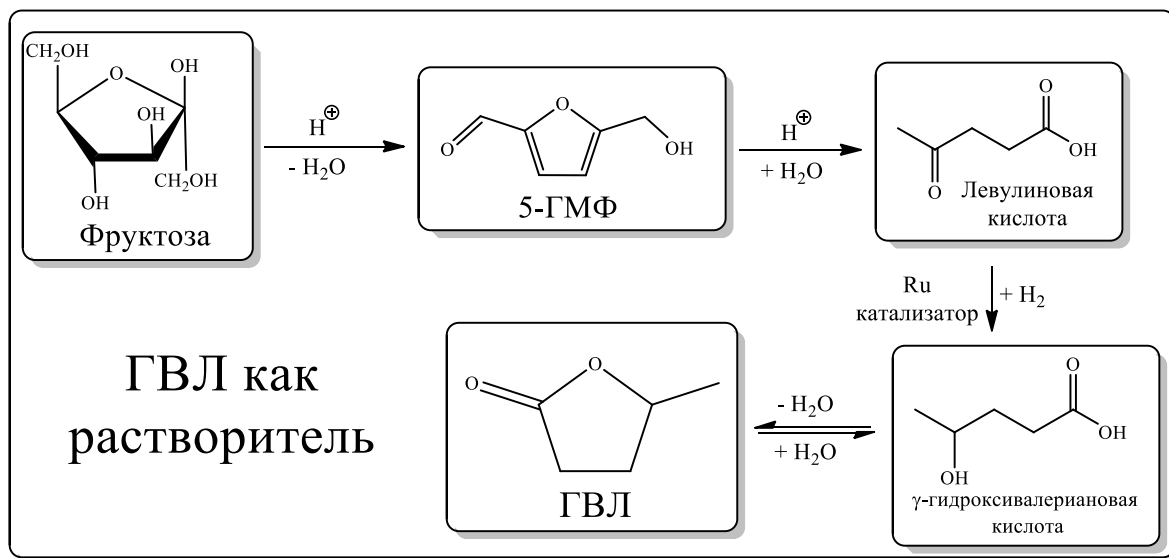


Рисунок 11 – Двухстадийный «one pot» метод получения ГВЛ из фруктозы (адаптировано из [239])

1.3.4.1 Основные маршруты образования ГВЛ

Предложено несколько маршрутов образования ГВЛ при гидрировании ЛК и АЛ. Один из них осуществляется путем внутримолекулярной этерификации γ -гидроксивалериановой кислоты (ГВК). ГВК является нестабильным промежуточным продуктом, образующимся при гидрировании

ЛК, который самопроизвольно теряет воду и образует ГВЛ [240]. Другой маршрут включает гидрирование ЛК до ангеликалактона через образование енольной формы левулиновой кислоты, с последующим гидрированием лактона до ГВЛ [30, 241].

ГВЛ также может быть получен путем внутримолекулярной этерификации сложных эфиров ГВК, образующихся при гидрировании АЛ. Последние образуются по реакции этерификации ЛК и соответствующего спирта [242, 243]. В присутствии воды АЛ обычно гидролизуются с образованием ЛК и соответствующего спирта, затем реакция может идти по ранее описанным маршрутам. Лактоны также могут быть получены реакцией замыкания кольца соответствующих олефиновых кислот, например, 4-пентеновой кислоты с образованием ГВЛ [244, 245] (Рисунок 12).

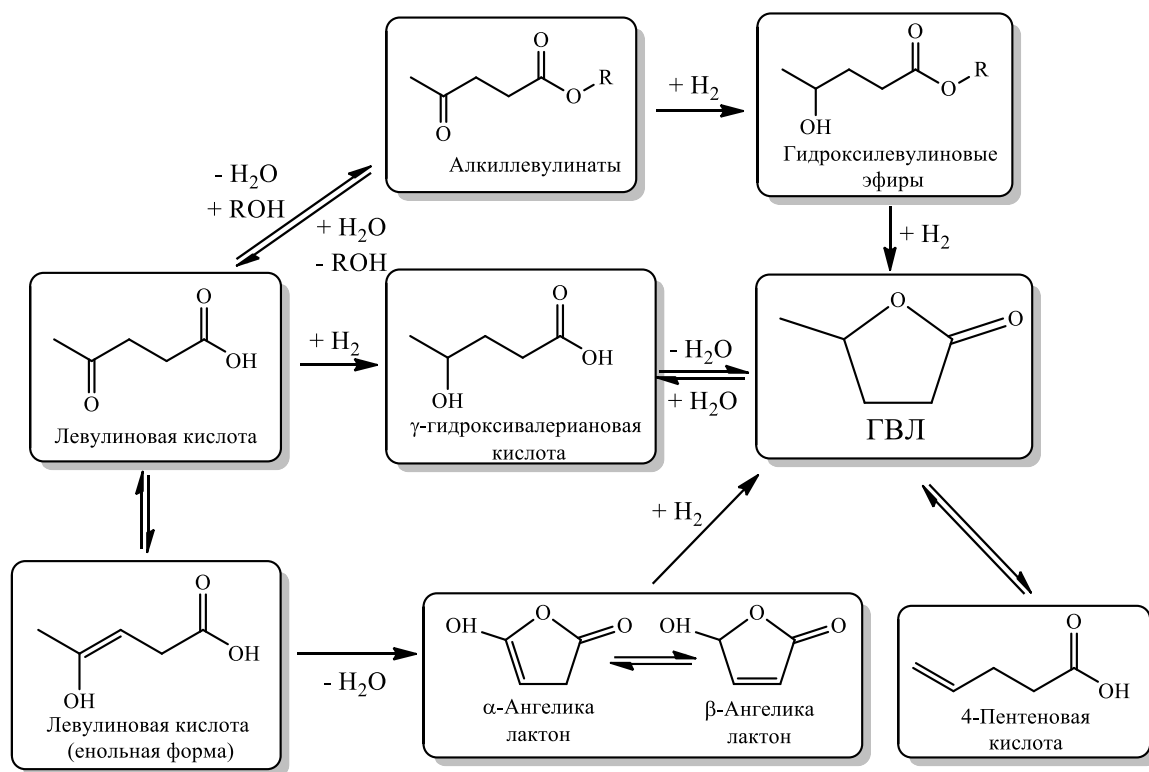


Рисунок 12 – Различные реакционные маршруты превращения ЛК в ГВЛ (адаптировано из [30, 241, 242, 244, 245])

1.3.4.2 Гомогенный катализ в получении ГВЛ

Несмотря на то, что отделение растворимого катализатора от продукта во многих случаях является крайне непростой задачей, особенно при использовании монофазных систем, гомогенный катализ характеризуется высокой активностью и селективностью катализаторов в относительно мягких, по сравнению с гетерогенным катализом, условиях реакции. Поскольку в центре внимания

данного обзора находится гетерогенный катализ, применение гомогенных катализаторов в процессах получения ГВЛ будет рассмотрено кратко.

Следует подчеркнуть, что гидрирование ЛК, в течение последних нескольких десятилетий, в основном осуществляли в гомогенных каталитических системах [13, 246]. Большинство растворимых катализаторов гидрирования ЛК до ГВЛ, являются фосфиновыми комплексами переходных металлов. Преимуществом подобных катализаторов является их энантиомерная селективность. Путем использования хиральных лигандов, свойства гомогенного катализатора могут быть адаптированы для получения определенных энантиомеров. Тридентатные фосфиновые комплексы оказались эффективными катализаторами реакций гидрирования карбоновых кислот, включая ЛК [247-249]. В производных карбоновых кислот связи С-О активируются с помощью фосфиновых комплексов Ru и Ir [242, 250, 251]. Высокие выходы ГВЛ из ЛК (вплоть до 95%) получены с использованием катализатора трифенилфосфин-трисульфокислоты (TPPTS) и $[\text{Ru}(\text{асас})_3]$ (асас = ацетилацетонат) [13]. Высокие конверсии ЛК (до 99%) достигнуты при использовании катализатора триоктилфосфина с монодентатным лигандом и $[\text{Ru}(\text{асас})_3]$ при 160 °C и давлении H_2 1.4 МПа [252]. Основной проблемой применения каталитических систем на основе комплексов переходных металлов второго и третьего ряда, является их дороговизна, что сильно ограничивает возможность их промышленного применения. В настоящее время найден ряд гомогенных катализаторов на основе комплексов железа, использование которых, в присутствии различных доноров водорода (МК и спирты), позволяет получить ГВЛ с выходом вплоть до 99% [253-255].

1.3.5 Гетерогенный катализ в получении ГВЛ

В настоящее время в реакциях получения ГВЛ интенсивно исследуются гетерогенные металлические катализаторы, которые более технологичны по сравнению с гомогенными каталитическими системами. В синтезе ГВЛ используются твердые катализаторы на основе, как благородных, так и неблагородных металлов [11, 226]. Однако большинство катализаторов на основе неблагородных металлов, таких как Cu и Ni, быстро теряют каталитическую активность вследствие вымывания активного компонента. Разрушение катализатора также приводит к загрязнению продукта, что ухудшает экономику процесса, из-за необходимости использования дополнительных стадий очистки [225, 256-260].

Вымывание активного компонента можно снизить несколькими методами. Правильный выбор растворителя способен не только предотвратить снижение каталитической активности катализатора, но и повысить конверсию субстрата. Хорошим примером является конверсия

лигноцеллюлозной биомассы в ГВЛ при использовании катализаторов на основе меди в среде метанола [225]. Использование спиртов в качестве растворителей помогает предотвратить образование гуминовых веществ, что делает процесс экономически более привлекательным [261-263]. Использование АЛ вместо ЛК также повышает устойчивость катализатора и исключает коррозионное воздействие реакционной массы на каталитический реактор [264]. Подбор подходящего растворителя – это не единственный метод предотвращения вымывания активного компонента катализатора. Нанесение серебра на медный катализатор, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, эффективно снижает вымывание активного металла, и катализатор сохраняет высокую конверсию ЛК и селективность по отношению к ГВЛ даже после девяти последовательных циклов [217].

Хотя катализаторам на основе неблагородных металлов в настоящее время уделяется значительное внимание, катализаторы, содержащие благородные металлы способны обеспечить максимальные выходы ГВЛ при сохранении каталитической активности на протяжении нескольких циклов, без необходимости использования дорогостоящих, по сравнению с водой, растворителей [11, 265, 266].

1.3.5.1 Катализаторы на основе рутения

Рутениевые катализаторы прямого гидрирования ЛК до ГВЛ, привлекают наибольшее внимание, вследствие своей высокой активности и селективности. Катализаторы, содержащие наночастицы Ru на углероде (катализатор 5% Ru/C), были испытаны в процессе прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в ряде растворителей: метанол, этанол, вода, изобутанол и 1,4-диоксан (№ 1-7, см. Приложение А.3) [267]. В ряду данных растворителей выход ГВЛ составил 84,4%, 61,1%, 86,2, 98,3% и 95,9%, соответственно (условия реакции: 130°C, 1,2 МПа H_2 , 160 мин.). Использование 1-бутанола в качестве растворителя снижает выход ГВЛ до 39,7%, что по мнению авторов происходит из-за меньшей растворимости водорода, что действительно является потенциально важной характеристикой растворителя и может оказывать существенное влияние на ряд каталитических процессов, включая процесс гидрирования [268-270].

Изучено влияние метода нагрева реакционной смеси на выход ГВЛ в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в среде вторичных спиртов в присутствии промышленного катализатора 5%Ru/C. Установлено, что по сравнению с традиционным нагревом реакционной смеси в автоклаве, СВЧ нагрев обеспечивает более быструю конверсию ЛК (№ 8-9, см. Приложение А.3). При этом количественный выход ГВЛ достигается уже через 25 минут при 160 °C (№ 8), в отличие от 180 минут при стандартном нагреве в автоклаве (№ 9) [271].

Выбор носителя может существенно влиять на устойчивость рутениевого катализатора, общую производительность и селективность в отношении целевого продукта [272, 273]. Такие материалы, как Zr-содержащие сферические мезопористые силикаты (SMS) (№ 8, см. Приложение А.3), могут эффективно использоваться в качестве носителя наночастиц Ru, обеспечивая высокий выход ГВЛ (> 95%) в гораздо более мягких условиях (70°C, 0,5 МПа H₂) по сравнению с обычными силикатами, такими как МСМ-41 (№ 9, см. Приложение А.3) [274]. Наноструктурированный TiO₂ были изучен в качестве носителя наночастиц рутения (№ 12-15, см. Приложение А.3). Катализатор Ru/TiO₂-0.4 обеспечил высокие конверсию ЛК и селективность по ГВЛ даже при комнатной температуре (№ 12, см. Приложение А.3). Выход ГВЛ составил 96% при использовании воды в качестве растворителя и при 1 МПа H₂ был достигнут всего за 30 минут [275]. Однако эти выдающиеся результаты еще не подтверждены другими работами.

Возможность использования муравьиной кислоты в качестве единственного источника водорода в процессе гидрирования ЛК до ГВЛ была исследована в присутствии 5%Ru/C катализатора с использованием смеси ЛК:МК и триэтиламина в качестве растворителя (№ 17, см. Приложение А.3) [276]. Триэтиламин облегчает разложение МК с образованием H₂ и CO₂ и позволяет получить выход ГВЛ до 80% при 160°C в течение 180 мин.

Оксиды металлов, используемые в качестве носителя для каталитических систем, обладают большей механической и термической стабильностью, по сравнению с носителями из активированного угля. Это облегчает их повторную регенерацию и позволяет использовать более высокую температуру для удаления кокса, но требует особого выбора растворителя [267, 277]. Несмотря на то, что оксидные носители Al₂O₃, Nb₂O₅, ZrO₂, SiO₂ с наночастицами Ru в качестве активного компонента показали хорошую активность в процессах гидрирования ЛК до ГВЛ в водных и спиртовых средах [30, 267, 278, 279], активированные угли остаются основным материалом для применения в качестве носителя Ru. Они обеспечивают высокую активность и стабильность катализатора, более доступны, чем оксиды и менее требовательны к подбору условий реакции [266, 267, 278, 280].

1.3.5.2 Катализаторы на основе Pt и Pd

В литературе имеются сведения об использовании платиновых и палладиевых катализаторов в процессах гидрирования ЛК и АЛ до ГВЛ [280, 281]. Использовались различные носители, такие как активированные угли, силикаты и оксиды металлов [13, 282]. Показано, что СВЧ нагрев реакционной массы позволяет получить ГВЛ с выходом до 86% при использовании промышленного

катализатора 5%Pd/C, ЛК в качестве субстрата и этанола в качестве источника водорода (№ 18, см. Приложение А.3) [283].

Несмотря на то, что катализаторы на основе Pt и Pd обеспечивают высокую производительность и возможность многократного использования, в реакциях прямого гидрирования ЛК до ГВЛ, их применение ограничивается высокой стоимостью и низкой селективностью по ГВЛ. В отличие от рутения, Pt и Pd могут катализировать последующее гидрирование образующегося ГВЛ до метилтетрагидрофурана (МТГФ) и 1,4-пентандиола. В некоторых случаях, вместе с катализаторами на основе Pt и Pd необходимо добавление сокатализатора, что требует дополнительной очистки продукта. При использовании доноров водорода, Pt и Pd катализаторы по своей эффективности сильно уступают катализаторам на основе Ru при аналогичных условиях проведения процесса [13, 271, 281].

1.3.5.3 Катализаторы на основе никеля

Катализаторы на основе никеля и смесей никеля с другими металлами показали существенную эффективность в реакциях гидрирования ЛК и АЛ до ГВЛ. Гетероструктурированный композит Ni/NiO обеспечил выход ГВЛ 99% при использовании ЛК в качестве субстрата и 1,4-диоксана в качестве растворителя в относительно мягких условиях (120 °С, 2 МПа H₂) (№ 19, см. Приложение А.3) [260].

Биметаллический катализатор (Ni-Mo/C), с нанесенными на активированный уголь наночастицами никеля и молибдена обеспечивал высокий выход ГВЛ в процессе гидрирования ЛК при 200 °С, 10 МПа H₂ (№ 20,21, см. Приложение А.3) [284]. Установлено, что природа растворителя оказывает существенное влияние на активность и селективность катализатора. Только при использовании 1,4-диоксана в качестве растворителя, катализатор Ni-Mo/C продемонстрировал 100% селективность по ГВЛ при полной конверсии ЛК (№ 20). Использование воды в качестве растворителя привело к снижению конверсии ЛК до 94% и селективности по ГВЛ до 84% (№ 21), при этом наблюдалось образование 1,4-пентандиола с выходом 16%. Биметаллический катализатор Ni-Fe_{0,5}/AC, содержащий наночастицы никеля и железа, на активированном угле, продемонстрировал высокую активность в реакциях гидрирования этиллевулината (ЭЛ) до ГВЛ при невысоких температурах (60°С - 100°С) [285]. При использовании воды в качестве растворителя при температуре 100°С и давлении водорода 4 МПа получен ГВЛ с выходом 99% в течение 4 часов (№ 22).

Приготовленные разными методами, катализаторы на основе Ni, нанесенного на Al₂O₃ были протестированы в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ при варьировании температуры и природы

растворителей. Катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показавший максимальную эффективность был приготовлен методом пропитки (№ 23-25, см. Приложение А.3) [286]. При использовании изопропанола в качестве растворителя, выход ГВЛ, вследствие образования побочных продуктов, составил лишь 34% при конверсии ЛК 87% (№ 23). Использование воды в качестве растворителя позволило избежать образования побочных продуктов и достичь селективности по ГВЛ около 100%, однако ввиду невысокой конверсии ЛК достигнутый выход ГВЛ составил всего 57% (№ 24). Самый высокий выход ГВЛ (92%) достигнут при проведении реакции без растворителя при 200 °С, 5 МПа H_2 в течение 4 часов (№ 25). Катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ оказался крайне неустойчивым на повторных испытаниях и уже на втором цикле выход ГВЛ составил менее 5%.

Смешанный оксидный катализатор на основе никеля и циркония ($\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{O}$) показал высокую эффективность при прямом гидрировании метиллевулината (МЛ) до ГВЛ при низком давлении водорода (№ 26, см. Приложение А.3). Молярное соотношение никеля и циркония в катализаторе, равное 1:1 ($\text{Ni}_1\text{Zr}_1\text{O}$) оказалось наиболее эффективным. Реакцию проводили при 150 °С, при 0,3 МПа H_2 в течение 3 часов, используя воду в качестве растворителя. Катализатор $\text{Ni}_1\text{Zr}_1\text{O}$ обеспечил выход ГВЛ 96,9% и оказался весьма устойчивым, не показав заметного снижения каталитической активности после 5 циклов [287].

Известный промышленный катализатор - никель Ренея был успешно испытан в реакции переноса водорода для получения ГВЛ из ЭЛ с использованием изопропанола в качестве растворителя и источника водорода. При температуре 80 °С в атмосфере Ar удалось получить выход ГВЛ около 99% (№ 27, см. Приложение А.3). Снижение температуры до 25 °С не привело к снижению выхода ГВЛ. Однако никель Ренея быстро терял каталитическую активность на воздухе, и при проведении реакции вне атмосферы Ar выход ГВЛ снизился до 69%. Только свежеприготовленный катализатор способен обеспечить выход ГВЛ 99%. Однако при хранении катализатора в изопропаноле выход ГВЛ снижается лишь до 95%. Несмотря на то, что никель Ренея демонстрирует высокую каталитическую активность даже при комнатной температуре низкая стабильность является его серьезным недостатком. Никель Ренея нельзя использовать в последовательных циклах, катализатор требует промывки после каждого цикла. Повторные испытания показали снижение выхода ГВЛ с 99 до 84% на пятом цикле [281].

1.3.5.4 Катализаторы на основе меди

Катализаторы на основе меди способны проявлять значительную каталитическую активность в реакциях гидрирования ЛК/АЛ до ГВЛ. Наноккомпозиты Cu-ZrO_2 и $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивают полную конверсию ЛК при селективности по ГВЛ 90-100% (№ 28-31, см. Приложение А.3) [225]. Решающим

фактором, определяющим селективность оказался выбор растворителя. Гидрирование в воде при 200 °С, 3,5 МПа H_2 в течение 5 часов обеспечило селективность по ГВЛ до 100% (№ 28, 29), но сопровождалось интенсивным вымыванием активного компонента. Использование метанола в качестве растворителя привело к снижению селективности по ГВЛ до 90 и 86% (№ 30, 31, соответственно), но заметно снизило вымывание меди. При использовании МЛ в качестве субстрата, в тех же условиях, получены более низкие выходы ГВЛ (87 и 81% для $Cu-ZrO_2$ и $Cu-Al_2O_3$, соответственно). Однако при этом не наблюдалось вымывания активного компонента из катализаторов. Катализатор $Cu-ZrO_2$ на повторных испытаниях показал хорошую устойчивость; снижение выхода ГВЛ на пятом цикле составило не более 10% [225].

Добавление Ag к катализатору Cu/Al_2O_3 снижало вымывание Cu в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ при 140 °С, 1,4 МПа H_2 , в среде тетрагидрофурана (№ 32, см. Приложение А.3). Катализатор $CuAg/Al_2O_3$ обеспечил выход ГВЛ, близкий к 100%, при использовании ЛК в качестве субстрата и сохранил каталитическую активность после девяти последовательных циклов [217].

Наночастицы меди, нанесенные на активированный уголь (Cu/AC), проявляют хорошую активность в реакции трансферного гидрирования ЛК до ГВЛ в среде изопропанола, который является источником водорода (№ 33, см. Приложение А.3). При температуре 220 °С и продолжительности процесса 5 часов, выход ГВЛ составил 89,9%, причем катализатор способен сохранять свою каталитическую активность в течение 5 циклов [288].

Катализатор Cu/ZrO_2 , полученный методом оксалатного гель-соосаждения, проявил высокую активность в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ, при использовании муравьиной кислоты в качестве источника водорода. Реакцию проводили при 200 °С, в течение 2 часов без добавления молекулярного водорода (№ 34, см. Приложение А.3) [221]. Даже в водной среде катализатор имел высокую стабильность и обеспечил полную конверсию ЛК и 100% селективность по ГВЛ.

При гидрировании ЛК в среде 1,4-диоксана на промотированном никелем медном катализаторе $Ni(20\%)Cu(60\%)/SiO_2$ при 265 °С с использованием муравьиной кислоты в качестве источника водорода выход ГВЛ составил 92% (№ 35, см. Приложение А.3). Катализатор сохранял свою эффективность после 200-часовых испытаний [289].

1.3.5.5 Катализаторы на основе циркония

В катализаторах, используемых в процессах гидрирования ЛК и АЛ до ГВЛ, цирконий обычно содержится в форме оксидов и гидроксидов [290, 291]. При гидрировании ЭЛ в среде сверхкритического этанола в присутствии массивного ZrO_2 выход ГВЛ может достигать 82% (№ 36, см. Приложение А.3) [290].

Использование SBA-15 в качестве носителя оксида циркония позволяет получать на катализаторе $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ ГВЛ с выходом до 95% при гидрировании МЛ используя изопропиловый спирт в качестве источника водорода в относительно мягких условиях (150°C , 1 МПа Ar) (№ 37, см. Приложение А.3). Предлагаемый механизм этого процесса [187] (Рисунок 13) включает на первом этапе адсорбцию спирта на основном центре Льюиса (Zr-OH группа) с образованием связанного с Zr алкоксида.

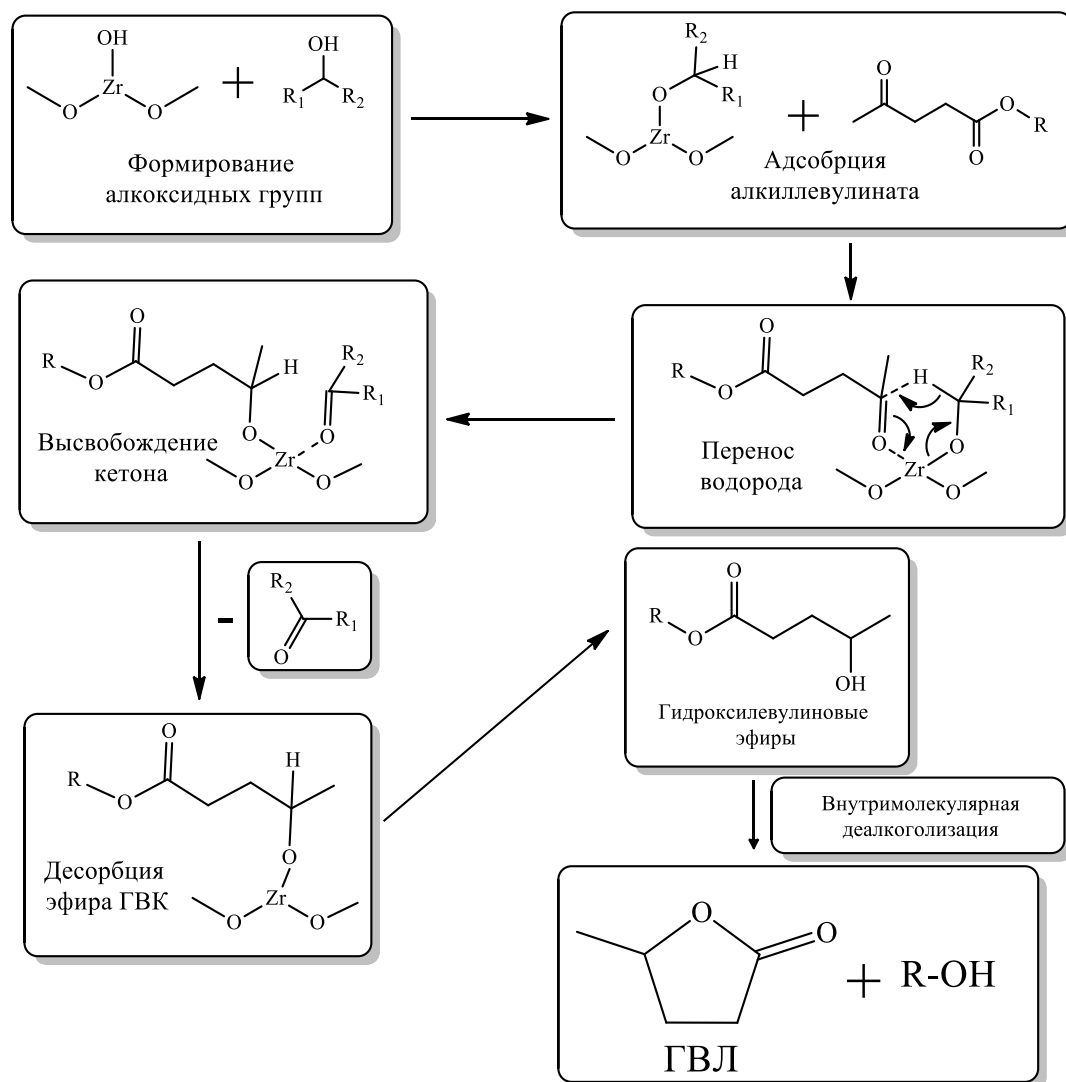


Рисунок 13 – Механизм получения ГВЛ из АЛ по реакции переноса водорода на катализаторе $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ (адаптировано из [187])

Второй этап - адсорбция эфира левулиновой кислоты на кислотном центре Zr за счет карбонильной группы, с образованием шестичленного цикла. На третьем этапе карбонильная группа АЛ взаимодействует с β -гидридом Zr -связанного алкоксида, с образованием связанного с Zr сложного эфира γ -гидроксивалериановой кислоты. Соответствующее спирту карбонильное

соединение высвобождается на этапе 4. На этапе 5 происходит вытеснение молекулой спирта эфира ГВК связанного с Zr, что приводит к регенерации поверхностных групп Zr-OH и высвобождению эфира ГВК. Последний является термодинамически нестабильным и подвергается внутримолекулярной деалкоголизации с образованием ГВЛ и соответствующего спирта. Катализатор $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ показал гораздо большую устойчивость по сравнению с чистым ZrO_2 . При гидрировании МЛ до ГВЛ на катализаторе $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$, на пятом цикле удалось получить ГВЛ с выходом 76%, тогда как на чистом ZrO_2 выход ГВЛ составил 9%.

Металлорганические каркасы на основе циркония также способны проявлять высокую каталитическую активность в реакциях прямого гидрирования ЛК/АЛ до ГВЛ. Катализатор ZrO_2/HBA (HBA от англ. 4-hydroxybenzoic acid), представляющий собой металлорганический каркас, приготовленный с использованием дикалиевой соли 4-гидроксibenзойной кислоты и ZrOCl_2 в качестве прекурсора, был активен при 150 °C в среде изопропанола, выступающего в качестве растворителя и источника водорода (№ 38, см. Приложение А.3). Выход ГВЛ на этом катализаторе был значительно выше (94,4%), чем в случае чистого ZrO_2 (21,3%) в тех же условиях проведения реакции [292]. При этом катализатор ZrO_2/HBA отличился высокой устойчивостью.

Гуминовые кислоты (НА) могут быть использованы для синтеза металлоорганических каркасов на основе Zr. Примером является катализатор $\text{ZrO}_2/\text{НА}$ (от англ. Humic Acids) (№ 39, см. Приложение А.3), использование которого позволило получить ГВЛ с выходом 88.3% при использовании ЭЛ в качестве субстрата и изопропанола в качестве источника водорода. Этот катализатор не дезактивировался даже после 11 каталитических циклов [188].

В качестве катализаторов реакции межмолекулярного переноса водорода для получения ГВЛ из ЛК/АЛ исследованы смешанные оксиды $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Реакцию проводили в различных условиях, варьируя соотношение Al/Zr в катализаторе и природу доноров водорода. Активность катализатора была максимальной при молярном соотношении Al_7Zr_3 в среде изопропанола (№ 40, см. Приложение А.3). При температуре реакции 220 °C и продолжительности 4 часа выход ГВЛ составил 83% при конверсии ЛК 96% [293].

Катализаторы на основе смешанных оксидов Zr и В проявляли хорошую активность в реакции гидрирования ЭЛ в среде изопропанола при температуре 200 °C. Наиболее высокий выход ГВЛ (88.5%) был достигнут на катализаторе с молярным соотношением компонентов 1:1 (Zr_1B_1) (№ 41, см. Приложение А.3). Предложен детальный механизм этого процесса [237] (Рисунок 14). Сначала изопропанол взаимодействует с кислотными/основными центрами ($\text{Zr}^{4+}/\text{O}^{2-}$) на поверхности Zr_1B_1 , с образованием 2-пропоксида. Затем карбонильная группа эфира левулиновой

кислоты активируется кислотными/основными центрами катализатора Zr_1B_1 , что облегчает перенос водорода из изопропанола в карбонильную группу ЭЛ с образованием шестичленного цикла. Следующим этапом является высвобождение карбонильного соединения и этилового эфира γ -гидроксивалериановой кислоты, который термодинамически нестабилен и подвергается переэтерификации с образованием ГВЛ [237].

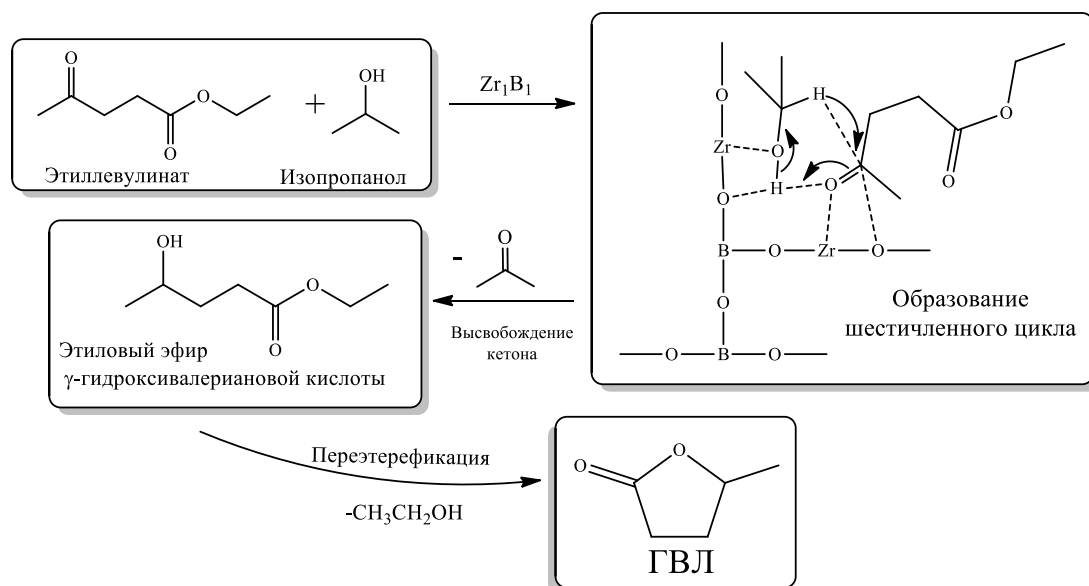


Рисунок 14 – Возможный механизм получения ГВЛ из этиллевулината по реакции переноса водорода на катализаторе Zr_1B_1 (адаптировано из [293])

Добавление Ni и Fe к катализаторам на основе Zr может значительно облегчить процесс отделения катализатора, благодаря приобретаемым магнитным свойствам. Хорошим примером является катализатор $FeZrO_x$, использование которого в среде изопропанола обеспечивает выход ГВЛ до 87.2% при 230 °C в течение 3 часов (№ 42, см. Приложение А.3) [293]. Триметафосфат циркония (Zr-TMPA), содержащий Льюисовские кислотные (Zr) и основные (фосфатные группы) центры проявил высокую каталитическую активность в реакции переноса водорода для получения ГВЛ из ЭЛ при использовании изопропанола в качестве растворителя и источника водорода. При 160 °C Zr-TMPA обеспечивал полную конверсию ЭЛ и выход ГВЛ 96,2% в течение 8 (№43, см. Приложение А.3) ч. Катализатор может быть повторно использован, по меньшей мере пять раз, без заметной потери каталитической активности. [294].

Оценка потенциальной возможности промышленного применения разработанного катализатора Zr-Al-Beta проведена в работе [295], в которой исследована производительность каталитической системы ($m_{ГВЛ} \cdot m_{КАТ}^{-1}$) в различных условиях проведения реакции. Максимальный

молярный выход ГВЛ (95%) был достигнут при концентрации субстрата (ЛК) $18 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, производительность составила $1.4 \text{ ГВЛ} \cdot \text{ГКАТ}^{-1}$. Реакцию проводили при 190°C в течении 6 ч, используя изопропанол в качестве растворителя и источника водорода (№ 52, см. Приложение А.3). Повышение концентрации субстрата до $300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ привело к снижению молярного выхода ГВЛ до 40% и к повышению производительности каталитической системы до $9.6 \text{ ГВЛ} \cdot \text{ГКАТ}^{-1}$. Повторные испытания катализатора показали его высокую устойчивость. После 3 циклов катализатор Zr-Al-Beta не показал заметного снижения каталитической активности [295].

Бифункциональная природа катализатора Zr-Al-Beta также позволила осуществить «one-pot» конверсию глюкозы в ГВЛ. Реакцию проводили в каталитической установке автоклавного типа при 190°C , в течении 8ч, используя изопропанол в качестве растворителя и источника водорода. Конверсия глюкозы составила более 90%, а основными продуктами реакции оказались изопропиллактат (26%) и ГВЛ (24%) (№ 45, см. Приложение А.3) [296].

Наночастицы Zr, нанесенные на мезопористый силикат KIT-5 показали высокую каталитическую активность и стабильность в реакции трансферного гидрирования АЛ до ГВЛ. При использовании в качестве субстрата ЭЛ и в качестве растворителя и источника водорода изопропанола, катализатор Zr-KIT-5 обеспечил выход ГВЛ 96% при температуре процесса 180°C и продолжительности 4 ч (№ 46, см. Приложение А.3). Помимо этого, бифункциональная природа Zr-KIT-5 позволила использовать в качестве субстрата фурфурол. В этом случае выход ГВЛ составил 40% в аналогичных условиях проведения реакции. После 6 циклов реакции катализатор Zr-KIT-5 терял 10% первоначальной каталитической активности [297].

1.3.5.6 Другие катализаторы

Твердый катализатор на основе гафния в форме фосфоната (PPOA-Hf) (Рисунок 15) способен обеспечить высокий выход ГВЛ (до 85%) в реакции переноса водорода для получения ГВЛ из ЭЛ до, при использовании изопропанола в качестве растворителя и источника водорода (№ 47, см. Приложение А.3). Реакцию проводили при 160°C в течение 6 ч. Предложен механизм процесса [298] (Рисунок 16). Вначале происходит активация молекул изопропанола под действием кислотных и основных центров Льюиса (Hf^{4+}) и (O^{2-}) и карбонильной группы молекулы ЭЛ кислотным центром Льюиса (Hf^{4+}). Затем осуществляется каталитический перенос водорода от молекулы спирта к адсорбированной молекуле ЭЛ с образованием сложного эфира ГВК. Его последующая лактонизация, которая катализируется кислотными центрами Бренстеда, приводит к образованию ГВЛ. После пяти каталитических циклов не наблюдалось заметной потери активности катализатора PPOA-Hf.

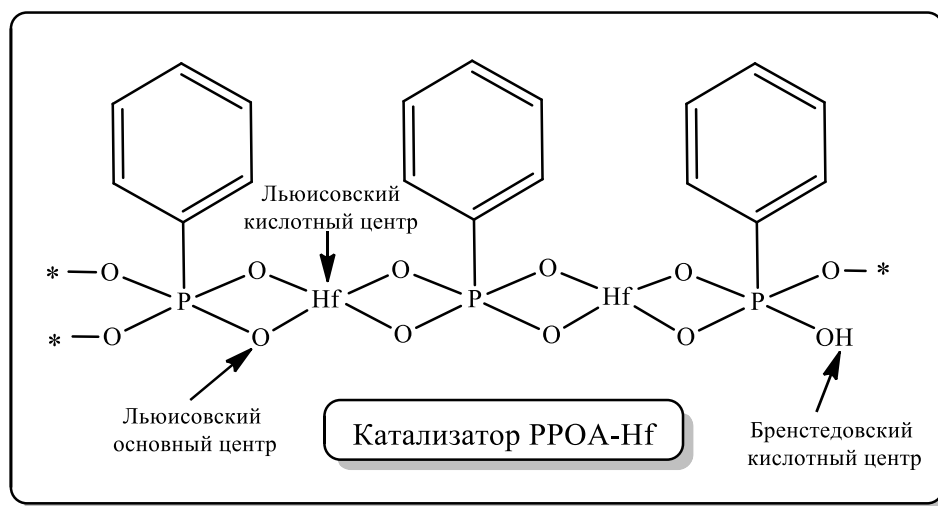


Рисунок 15 – Структура катализатора PPOA-Hf (адаптировано из [298])

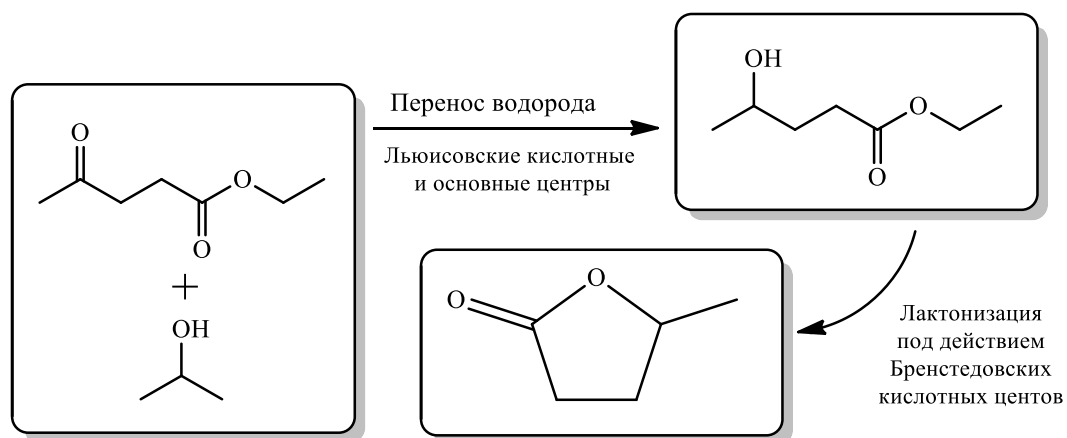


Рисунок 16 – Процесс каталитического переноса водорода на катализаторе PPOA-Hf (адаптировано из [298])

Другой катализатор на основе гафния – Hf-DUT67, испытанный в реакции переноса водорода для получения ГВЛ из ЭЛ представляет собой металлоорганический каркас, полученный сольватермическим методом с использованием 2,5-тиофендикарбоксилата в качестве лигандов, соединяющих кластеры Hf (№ 48, см. Приложение А.3). В среде изопропанола этот катализатор обеспечил выход ГВЛ 90,5% при температуре реакции 160 °C и продолжительности 4 ч [299].

Катализатор на основе наночастиц кобальта, нанесенных на SBA-15 был испытан в реакции гидрирования ЭЛ до ГВЛ. Процесс проводили в среде водорода, при атмосферном давлении. При температуре 200 °С катализатор 20% Co/SBA-15 обеспечивает выход ГВЛ 96,4% и сохраняет исходную каталитическую активность в течении 24 ч (№ 49, см. Приложение А.3) [300].

Применение биметаллического катализатора, содержащего наночастицы Ag и Ni нанесенные на ZrO_2 , позволил исключить потребность в молекулярном водороде и осуществить гидрирование ЛК до ГВЛ муравьиной кислотой. Сопоставлена активность катализаторов с различными соотношениями Ag и Ni. Наиболее активный катализатор (10% Ag-20%Ni)/ ZrO_2 обеспечил полную конверсию ЛК и селективность 99% по ГВЛ в среде «вода – МК» при температуре процесса 220°C и продолжительности 5 ч. (№ 50, см. Приложение А.3). Этот катализатор проявил хорошую устойчивость, после 5 каталитических циклов наблюдалось лишь незначительное снижение (<5%) конверсии ЛК при сохранении 99% селективности по ГВЛ [301].

В качестве недорогого катализатора гидрирования ЛК до ГВЛ предложено использовать гидротальцит на основе Mg-Al. В проточной каталитической установке, максимальный выход ГВЛ (до 98%) удалось получить при температуре 270 °С и молярном соотношении ЛК и МК 1:5 в присутствии катализатора Mg-Al с молярным соотношением компонентов 3:1 (№ 51, см. Приложение А.3). Установлено, что катализатор сохраняет исходную селективность по ГВЛ после 120 ч. испытаний (4 цикла по 30 часов в проточной установке), однако наблюдается значительное снижение конверсии ЛК, вплоть до 70% [302]. Некоторые катализаторы на основе Au могут обеспечить полное разложение муравьиной кислоты до H_2 и CO_2 , что делает возможным их применение в реакциях гидрирования ЛК до ГВЛ когда МК используется в качестве источника водорода. Установлено, что наночастицы Au нанесенные на ZrO_2 (катализатор 5%Au/ ZrO_2) позволяют получить ГВЛ с выходом до 97%, при проведении реакции в водной среде при 150 °С в течении 5 ч (№ 52, см. Приложение А.3). Разработанный катализатор 5%Au/ ZrO_2 оказался довольно устойчивым и на пятом каталитическом цикле наблюдалось снижение выхода ГВЛ не более чем на 8% [303].

1.3.5.7 Производительность катализаторов

С точки зрения применения катализаторов в промышленных процессах, производительность катализатора, выражающаяся в массе образовавшегося целевого продукта на массу загружаемого катализатора, является не менее важным параметром, чем молярный выход продукта [295]. Следовательно, нами была рассчитана производительность для предложенных в литературе катализаторов (см. Приложение А.3). Как свидетельствуют приведенные в таблице результаты расчетов, из всех предложенных катализаторов, наибольшей производительностью обладают катализаторы на основе рутения. Наиболее существенное влияние на производительность катализатора оказывает не столько содержание активного компонента, сколько тип используемого носителя. Для катализаторов на углеродных носителях (№№1-9, 17-25, см. Приложение А.3) производительность составляет 2,6-34,6 г ГВЛ/(г Кат • ч) [267, 304], тогда как на оксидных носителях (№ 10-15, см. Приложение А.3) производительность находится в диапазоне 0,1-19,2 г ГВЛ/(г Кат • ч) [274, 275]. Вторым важным фактором является выбор растворителя. Максимальная производительность в присутствии рутениевых катализаторов достигается в изопропанол 34,6 г ГВЛ/(г Кат • ч) (№ 8, см. Приложение А.3). Значение производительности 34,6 г ГВЛ/(г Кат • ч) (№ 8, см. Приложение А.3) достигнуто при СВЧ нагреве реакционной смеси, при классическом нагревании в автоклаве производительность гораздо ниже и составляет 5,8 г ГВЛ/(г Кат • ч) (№ 9, см. Приложение А.3). В водной среде максимальная производительность рутениевых катализаторов при автоклавном нагреве составила 19,2 г ГВЛ/(г Кат • ч) (№ 18, см. Приложение А.3). В диоксане производительность оказалась ниже (6,4 г ГВЛ/(г Кат • ч), №2). В ряду таких растворителей как этанол, метанол, 1-бутанол по данным работы [267] производительность снижается.

Производительность Ni-содержащих катализаторов (№ 19-27, 35, см. Приложение А.3) находится в интервале 0,4-8,7 г ГВЛ/(г Кат • ч). Наиболее высокая производительность обнаружена для катализатора Ni-Mo/C (№ 20,21, см. Приложение А.3), причем, производительность в диоксане несколько выше производительности в воде (8,7 и 6,8 г ГВЛ/(г Кат • ч), соответственно).

Для Cu-содержащих катализаторов (№ 28-35, см. Приложение А.3) производительность ещё ниже (0,1-1,7 г ГВЛ/(г Кат • ч)). Наиболее производительными являются катализаторы Cu-ZrO₂ и Cu-Al₂O₃, изученные в работе [225]. Отметим, что также как и для Ru-катализаторов производительность в воде (1,7 г ГВЛ/(г Кат • ч), для обоих катализаторов) выше, чем в метаноле (1,6 и 1,5 г ГВЛ/(г Кат • ч), соответственно).

Производительность катализаторов на основе диоксида Zr (№ 36-46) в реакциях гидрирования с переносом водорода заметно ниже (0,1-4,0 г ГВЛ/(г Кат • ч)), чем металлических

катализаторов в реакциях прямого гидрирования. Наиболее высокую производительность (4,0 г ГВЛ/(г Кат • ч)) показал катализатор $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ предложенный в работе [290].

Из описанных в литературе катализаторов на основе других металлов, стоит отметить, закрепленные на диоксиде Zr катализаторы на Ag-Ni/ZrO_2 и Au/ZrO_2 (№№58, 60. На этих катализаторах с использованием муравьиной кислоты в качестве источника водорода получена продуктивность 1,7 и 1,2 г ГВЛ/(г Кат • ч), соответственно [145, 146]. Недорогой оксидный катализатор $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (№59), также в присутствии муравьиной кислоты и отсутствии растворителя показал производительность 1,2 г ГВЛ/(г Кат • ч) [147].

1.4 Заключение по литературному обзору

Наиболее распространенным дешевым и, следовательно, перспективным с точки зрения переработки углеродсодержащим возобновляемым сырьем является лигноцеллюлозная биомасса, основными компонентами которой являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Следовательно, разработка методов переработки этих компонентов и их производных в востребованные химические продукты – весьма актуальная проблема.

Одним из наиболее перспективных методов, способных обеспечить одновременное выделение трех основных компонентов ЛЦБ с максимальным сохранением ценности каждого является восстановительное каталитическое фракционирование в водно-спиртовых средах. Одним из наиболее важных этапов этого метода, позволяющим повысить выход мономерных ароматических соединений и снизить выход твердого остатка является этап каталитической стабилизации промежуточных продуктов в восстановительной среде.

Имеются литературные данные о том, что Ru проявляет наибольшую гидрирующую активность в водных и водно-спиртовых средах по сравнению с другими металлами платиновой группы и неблагородными металлами. Следовательно, катализаторы на основе Ru являются весьма перспективными для переработки ЛЦБ и ее производных в указанных средах.

Среди наиболее перспективных базовых химических соединений, которые могут быть получены из полисахаридов ЛЦБ, можно выделить γ -валеролактон, который привлекает к себе все больше внимания, а число публикаций, связанных с методами его получения и возможными отраслями применения, неуклонно растет. Основным методом получения ГВЛ – гидрирование левулиновой кислоты или её эфиров (алкиллевулинов) в присутствии металлических катализаторов. Катализаторы на основе Ru обеспечивают наиболее высокие конверсии субстрата, селективность по ГВЛ по сравнению с другими металлами платиновой группы и неблагородными

металлами, а также являются наиболее производительными благодаря возможности использовать большое соотношение субстрат/катализатор по сравнению с каталитическими системами на основе неблагородных металлов. Катализаторы на основе неблагородных металлов, такие как наночастицы Ni и Cu на различных носителях, способны обеспечить высокие конверсии субстрата и селективность по ГВЛ, но зачастую дезактивируются в ходе процесса вследствие интенсивного вымывания и спекания активного компонента. Для их стабилизации необходим подбор либо органического растворителя, либо стабилизирующих добавок к катализатору.

Анализ опубликованной литературы по теме работы показал, что в исследуемой области имеется ряд проблем, поиск решения которых представляется полезным для создания эффективных каталитических технологий переработки ЛЦБ и ее производных в ценные химические продукты.

- 1) Большинство катализаторов, применяемых в исследованиях, являются промышленными и/или приготовлены на основе микропористых носителей. Восстановительное фракционирование ЛЦБ и гидрирование ЛК до ГВЛ процессы жидкофазные, соответственно, наличие микропор может препятствовать транспорту субстрата к каталитически активным центрам.
- 2) Отсутствует достаточная ясность относительно влияния кислотных свойств носителя, а также фракционного состава зерна катализатора на процессы восстановительного фракционирования ЛЦБ и гидрирования ЛК.
- 3) Основное внимание при ВКФ лигноцеллюлозного сырья уделяется отходам деревообрабатывающей промышленности. Костра льна является новым и, учитывая внушительные объемы переработки льна, перспективным субстратом. В литературе, опубликованной до начала настоящей работы, нет данных относительно восстановительного фракционирования льняной костры.
- 4) Для изученных ЛЦБ субстратов в рамках одной работы не исследовано как влияние различных характеристик катализатора, так и различных стабилизирующих агентов/источников водорода.
- 5) Влияние кислотных свойств катализатора на процесс гидрирования ЛК до ГВЛ не изучено. Имеются отдельные работы, посвящённые гидрированию карбонильных соединений в присутствии добавок твердых кислот, однако исследования, направленного на выявление влияния кислотности катализаторов на процесс гидрирования ЛК до ГВЛ, не проводилось.

Анализ эффективности катализаторов жидкофазной переработки ЛЦБ и её производных показал, что выбор рутения как наиболее активного металла для катализаторов процессов, протекающих в водных и водно-спиртовых средах, является оптимальным. В качестве подходящего

мезопористого и устойчивого к воздействию гидротермальной среды носителя может быть использован графитоподобный углеродный материал (УМ) серии Сибунит®, поверхность которого может быть легко модифицирована для создания кислотных центров.

В данной работе применен систематический подход к дизайну катализаторов и подбору реакционных условий для процессов переработки ЛЦБ и её производного – левулиновой кислоты в ценные химические продукты, а также комплексный подход к физико-химическим исследованиям свойств катализаторов и анализу состава продуктов изучаемых процессов, что позволило найти решения указанных научных проблем.

Результаты данной работы представлены в публикациях [305, 306].

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Реактивы и материалы

В данной работе без предварительной очистки использовались следующие реактивы и материалы: γ -валеролактон 98% (Sigma-Aldrich), леволиновая кислота 98% (Sigma-Aldrich), нитрозилнитрат рутения $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ru} \geq 31.9\%$, Sigma-Aldrich), изопропанол х.ч. (Химреактивснаб), этанол 96% (Химреактивснаб), Костра льна (Россия, Тверская область). Для приготовления всех катализаторов и растворов использовали воду, очищенную на установке Milli-Q (Millipore, Франция).

2.2 Приготовление рутениевых катализаторов на основе углеродного материала Сибунит

2.2.1 Методика синтеза катализаторов

Углеродные образцы готовили из коммерческого мезопористого углеродного материала Сибунит®(S) (Центр новых химических технологий, ФИЦ Институт катализа СО РАН, г. Омск). Углеродный материал предварительно промывали горячей деионизированной водой для удаления возможных примесей металлов и высушивали в токе аргона при 150 °С. Для получения фракции с размером углеродных частиц 56-94 мкм УМ измельчали в фарфоровой ступке, просеивали. Для получения окисленных образцов, сибунит окисляли влажной воздушной смесью. Окисление проводили в кварцевой ячейке, помещенной в печь. Заполненную УМ ячейку предварительно продували аргоном (200 мл/мин, 0.5 ч), затем в ячейку подавали смесь 20 об.% O_2 в N_2 в присутствии паров воды при заданной температуре (400, 450, 500 °С) (200 мл/мин, 2 ч) [307].

Рутениевые катализаторы на основе исходного и окисленных образцов S (1% Ru/C, 3 % Ru/C) получали методом пропитки по влагоемкости водным раствором $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 2-3 ч и при 60 °С в течение 12 ч. Восстановление активного компонента проводили в токе водорода (поток 30 мл/мин) при 300 °С в течение 2 ч, температуру увеличивали со скоростью 1 °С/мин, после остывания до комнатной температуры в атмосфере водорода катализатор пассивировали газовой смесью 1 % O_2 в N_2 (поток 200 мл/мин, 0.5 ч) [307].

2.2.1 Исследование катализаторов

Текстурные характеристики образцов определяли по изотермам адсорбции N₂ при 77 К на установке ASAP-2020 Plus («Micromeritics», США).

Электронные микрофотографии высокого разрешения для Ru/C катализаторов получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа HT7700 (Hitachi, Япония, 2014) с ускоряющим напряжением 110 кВ и разрешением 2 Å. Гистограммы распределения частиц по размерам были получены в результате статистической (500-800 частиц) обработки микрофотографий. Значения среднестатистического линейного ($\langle d_l \rangle$) и средневзвешенного ($\langle d_s \rangle$) диаметров нанесенных частиц рассчитывали по формулам (1) и (2):

$$\langle d_l \rangle = \Sigma d_i / N, \quad (1)$$

$$\langle d_s \rangle = \Sigma d_i^3 / \Sigma d_i^2, \quad (2)$$

где d_i – диаметр нанесенной частицы, N – общее число частиц.

Дисперсность рутения (D_{Ru}) в катализаторах рассчитывали по формуле (3):

$$D_{Ru} = 6 \cdot \frac{M_{Ru}}{a_{Ru} \cdot \rho \cdot N_0 \cdot \langle d_s \rangle}, \quad (3)$$

где молярная масса рутения $M_{Ru} = 0,101$ кг/моль, плотность металлического рутения $\rho = 12410$ кг/м³, средняя эффективная площадь атома металла на поверхности $a_{Ru} = 6,13 \cdot 10^{-20}$ м², N_0 – число Авогадро, d_s – средневзвешенный диаметр частиц рутения [307].

Фотоэлектронные спектры записаны на спектрометре SPECS с полусферическим энергоанализатором RHOIBOS MCD9 при возбуждении монохроматизированным излучением Al K α , угол сбора электронов 90°. Концентрации элементов определены из обзорных спектров. При разложении спектров с помощью пакета CasaXPS вычитали нелинейный фон по Ширли и использовали гауссово-лоренцевую форму пиков.

Кислотность катализаторов была исследована методом определения точки нулевого заряда рН суспензии твердого тела (рН_{ТНЗ}) способом Зёренсена де Брюина [308]. В потенциометрическую ячейку вносили 10 мл дистиллированной воды. Затем при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой, через определенные промежутки времени (5-10 минут) последовательно добавляли малыми порциями (по 0,01 г) исследуемый образец до достижения неизменяющихся значений потенциала стеклянного электрода [308].

2.3 Каталитические испытания

2.3.1 Фракционирование лигноцеллюлозной биомассы

2.3.1.1 Подготовка образцов костры льна

В работе использовали костру льна, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухого субстрата): 50,6 – целлюлозы; 30,4 – лигнина; 17,1 – гемицеллюлоз; 1,9 – золы. Костру льна измельчали до размеров частиц менее 1 мм, затем высушивали при 80 °С до влажности менее 1 мас. %.

2.3.1.2 Подготовка образцов древесины ели

В работе использовали древесину ели сибирской (*Picea obovata*), содержащую (% от массы абсолютно сухой древесины): 44,4 – целлюлозы; 28,6 – лигнина; 22,6 – гемицеллюлоз; 3,8 – экстрактивных веществ; 0,6 – золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 1 мм и последовательно обессмоливали петролейным эфиром и ацетоном (в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105), затем высушивали при 24 °С, до постоянной влажности (4,3 мас. %).

2.3.1.3 Термокаталитическая конверсия костры льна

Процесс терморастворения костры льна проводили в автоклаве ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл. В реактор загружали 60 мл этанола (1,04 моль), 3,0 г субстрата и 0,3 г катализатора. Автоклав герметично закрывали и продували аргоном для удаления воздуха. Реакцию проводили при постоянном перемешивании со скоростью 1000 мин⁻¹ при 225-250 °С в течение 3 часов. Рабочее давление в реакторе составляло от 5,1 до 8,0 МПа в зависимости от условий процесса.

После завершения реакции и охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры продукты реакции количественно выгружали из автоклава вымыванием этанолом, полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием. Твердый остаток промывали этанолом до обесцвечивания фильтрата.

Этанол из раствора продуктов удаляли на роторном испарителе, остаток доводили до постоянной массы под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Выход жидких продуктов (a_1) (определяли по формуле (2) (мас. %):

$$a_1 = \frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{кл}}} * 100\%, \quad (4)$$

где: $m_{\text{ж}}$ масса жидкого продукта (г), $m_{\text{кл}}$ масса исходной костры льна (г).

Выход твердого продукта (a_2) определяли (мас. %):

$$a_2 = \frac{m_{\text{ТВ}} - m_{\text{КТ}}}{m_{\text{КЛ}}} * 100\%, \quad (5)$$

где: $m_{\text{ТВ}}$ масса твердого продукта после экстракции (г), $m_{\text{КТ}}$ масса катализатора (г).

Конверсию костры ($X_{\text{кл}}$) рассчитывали:

$$X_{\text{кл}} = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{ТВ}}}{m_{\text{исх}}} * 100\% \quad (6)$$

Где, $m_{\text{кл}}$ — масса исходной костры льна (г), $m_{\text{ТВ}}$ — масса твердый продуктов (г).

Степень делигнификации ($X_{\text{л}}$):

$$X_{\text{л}} = \frac{m_{\text{ЛКЛ}} - m_{\text{ЛТВ}}}{m_{\text{ЛКЛ}}} * 100\% \quad (7)$$

где: $m_{\text{ЛКЛ}}$ и $m_{\text{ЛТВ}}$ — масса лигнина в костре льна и в твердом продукте (г)

Выход целлюлозы $X_{\text{ц}}$ (мас.%) рассчитывали:

$$X_{\text{ц}} = \frac{m_{\text{цТВ}}}{m_{\text{цКЛ}}} * 100\% \quad (8)$$

Где: $m_{\text{цТВ}}$ и $m_{\text{цКЛ}}$ масса целлюлозы в твердом продукте и масса целлюлозы в костре льна.

2.3.1.4 Термокаталитическая конверсия древесины ели

Процесс гидрирования измельченной и обессмоленной древесины исследовали в автоклаве ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл, по схеме, приведенной на (Рисунок 17). В реактор загружали 50 мл этанола, 5,0 г древесных опилок и 0,5 г рутениевого катализатора. Затем автоклав герметично закрывали, продували аргоном для удаления воздуха и заполняли водородом до давления 4 МПа. Процесс гидрирования проводили при температурах 200, 225 и 250 °С в течение 3 часов при постоянном перемешивании со скоростью 800 об/мин. Рабочее давление в реакторе варьировалось от 8,6 до 9,5 МПа.

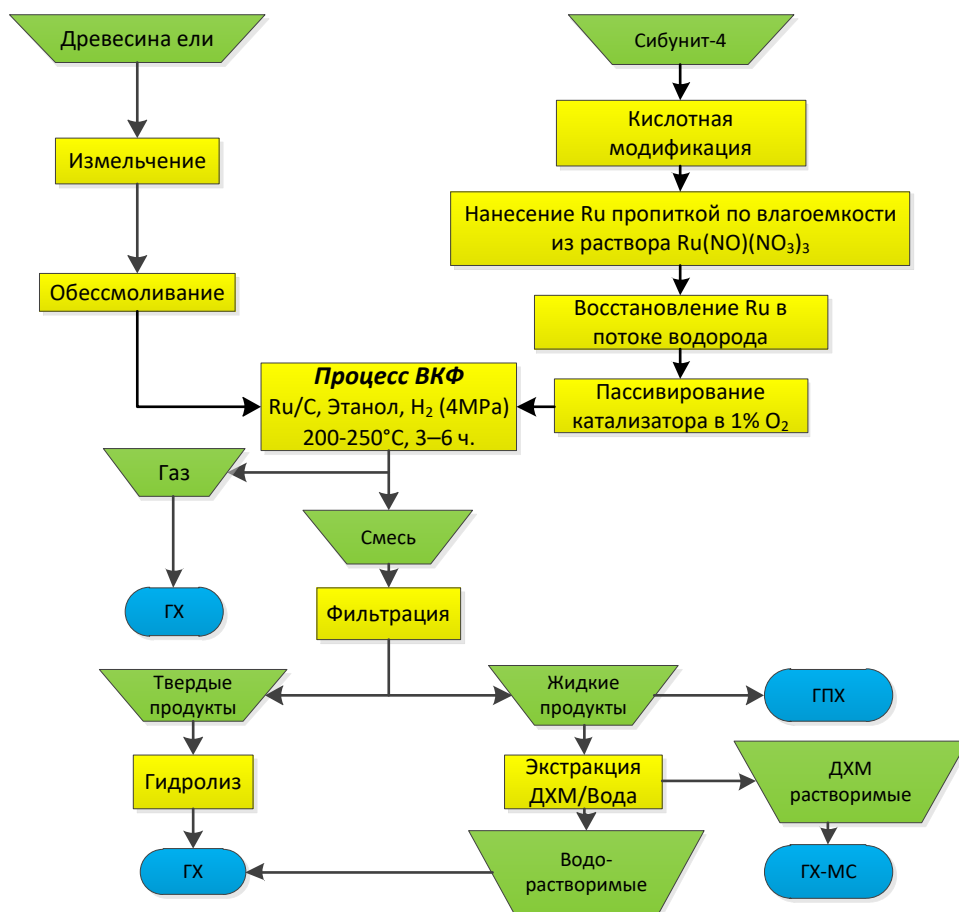


Рисунок 17 – Схема ВКФ древесины ели

После завершения реакции и охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и устанавливали состав методом газовой хроматографии. Смесь жидких и твердых продуктов количественно выгружали из автоклава вымыванием этанолом и разделяли фильтрованием, затем продукты промывали этанолом и сушили до постоянной массы при 80 °С. Из жидкого продукта удаляли этанол отгонкой на ротационном испарителе, жидкий продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Выходы жидких (α_1), твердых (α_2), газообразных (α_3) продуктов и конверсию древесины ели (Y_1) рассчитывали по следующим формулам:

$$\alpha_1 = \frac{m_{\text{жид}}(\Gamma)}{m_{\text{нач}}(\Gamma)} \times 100\% \quad (9)$$

$$\alpha_2 = \frac{m_{\text{тп}}(\Gamma) - m_{\text{кат}}(\Gamma)}{m_{\text{нач}}(\Gamma)} \times 100\% \quad (10)$$

$$a_3 = \frac{m_{\text{газ}}(\text{г})}{m_{\text{нач}}(\text{г})} \times 100\% \quad (11)$$

$$Y_1 = \frac{m_{\text{нач}}(\text{г}) - m_{\text{тп}}(\text{г})}{m_{\text{нач}}(\text{г})} \quad (12)$$

where $m_{\text{жид}}$ (г) масса жидких продуктов, $m_{\text{нач}}$ (г) масса исходной древесины, $m_{\text{тв}}$ (г) масса твердого продукта, $m_{\text{кат}}$ (г) масса катализатора and $m_{\text{газ}}$ (г) масса газообразных продуктов

2.3.1.5 Анализ продуктов фракционирования костры льна

Жидкие этанолрастворимые продукты терморастворения костры льна анализировали методом ГХ-МС, хроматограф Agilent 7890A, капиллярная колонка HP-5MS (30 м), программирование температуры в интервале 40-250°C, детектор селективных масс Agilent 7000A Triple Quad. Идентификацию соединений проводили с использованием базы данных прибора NIST MS Search 2.0. Для количественной оценки выхода мономерных соединений были использованы следующие стандартные вещества: гваякол, сирингол, 2-метокси-4-метилфенол, изозвгенол, 4-этилгваякол, 4-аллил-2,6-диметоксифенол (Sigma-Aldrich), этилпальмитат (Tokyo Chem. Ind.). Фенантрен был использован в качестве внутреннего стандарта.

Выходы мономерных соединений рассчитывали по формуле:

$$Y(\%) = \frac{S_i * C_{st}}{S_{st}} * fi / C_{lig} * 100\%, \quad (13)$$

Где $C(\%)$ – концентрация вещества в %; S_i – площадь пика вещества; S_{st} – площадь пика внутреннего стандарта; fi – фактор отклика вещества, определенный по калибровочному графику; C_{lig} – концентрация загрузки лигнина в мг/мл.

Среднечисловую, средневесовую молекулярные массы и полидисперсность образцов жидких продуктов изучали методом гелепроникающей хроматографии, хроматограф Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E, элюент – тетрагидрофуран, стабилизированный 250 ppm 2,6-дитретбутил-4-метилфенола. Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США). Скорость подачи элюента 1 мл/мин, объемом вводимой пробы 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в ТГФ (1 мг/мл) и фильтровали через мембранный ПТФЭ-фильтр (Agilent, 0.22 мкм). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

Твердый продукт термопревращения костры льна анализировали на содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. Содержание остаточного лигнина в твердом продукте определяли гидролизом 72% серной кислотой по методу Комарова [309], целлюлозы - азотно-спиртовым методом (метод Кюршнера-Хоффера) [310, 311].

2.3.1.6 Исследование продуктов ВКФ древесины ели

Определение гемицеллюлоз проводили, анализируя содержание и состав моносахаридов после кислотного гидролиза методом газовой хроматографии (ГХ, VARIAN-450 GC, пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка VF-624ms, 30 м × 0,32 мм). Гидролизаты перед анализом дериватизировали по методике [312] для получения триметилсилильных производных. Внутренний стандарт – сорбит. Идентификацию пиков проводили, используя значения времен удерживания таутомерных форм моносахаридов.

Состав газообразных продуктов определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Кристалл 2000 М» («Хроматек», Россия) с детектором по теплопроводности. В токе гелия (расход 15 мл/мин). При температуре детектора 170 °С. Анализ CO и CH₄ осуществляли с использованием колонки с цеолитом NaX (3м*2 мм) в изотермическом режиме при температуре 60°С. Анализ CO₂ и углеводородных газов проводили с использованием колонки с Porapak Q в следующем режиме: 1 мин – 60°С и далее повышение температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин.

Элементный состав древесины и продуктов её превращения определяли с использованием анализатора HCNS-O EAFLAS HTM 1112 («Thermo Quest»).

Растворимые в этаноле жидкие продукты гидрирования древесины ели экстрагировали смесью дихлорметана и воды для разделения на водную и органическую фракции. Водную фракцию силилировали, упаривая 1 мл раствора досуха и добавляя 100 мкл пиридина и 100 мкл -N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамида; затем вносили 10 мкг внутреннего стандарта (инола) и выдерживали при 70 °С в течение 1 ч. После этого органическую и водную фазы анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на хроматографе Agilent 7890A с селективным масс-детектором Agilent 7000A Triple Quad и капиллярной колонкой HP-5MS (30 м) при температурах, запрограммированных в пределах 40-250 °С. Соединения идентифицировали с использованием базы данных NIST MS Search 2.0. В качестве стандартных веществ для количественной оценки выхода мономеров из лигнина использовали пропилгваякол, пропенилгваякол, этилгваякол (Sigma-Aldrich). Фактор отклика для каждого стандартного

соединения определяли относительно внутреннего стандарта [313]. В качестве внутреннего стандарта использовали фенантрен. Этиленгликоль, пропиленгликоль, 1,2-бутандиол и глицерин (Acros Organics, Нью-Джерси, США) использовали в качестве стандартов для количественного определения продуктов

Рентгеноструктурный анализ (РФА) проводили на спектрометре PANalyticalX'Pert Pro (PANalytical, EA Almelo, Нидерланды) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0,54$ нм). Анализ проводили в диапазоне углов $4 2\theta = 5-70^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ на образце порошка в кювете диаметром 2,5 см. Индекс кристалличности рассчитывали как отношение интенсивностей кристаллических пиков к общей интенсивности после вычитания фонового сигнала [314].

2.3.2 Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона

Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты проводили в автоклаве Autoclave Engineers (USA) объемом 100 мл, изготовленном из материала Хастеллой C276, при 160°C , давлении водорода 1,2 МПа, при постоянном перемешивании (800 об/мин) механической мешалкой пропеллерного типа с магнитным приводом. В автоклав помещали 2,5 г левулиновой кислоты, 0,125 мг катализатора, продували трижды аргоном при перемешивании. Затем подавали водород, поднимая давление в реакторе до 1,2 МПа, нагревали реактор до 160°C . В ходе экспериментов отбирали пробы для определения концентраций левулиновой кислоты и γ -валеролактона.

2.3.2.1 Анализ реакционной смеси процесса гидрирования ЛК до ГВЛ

Концентрации субстрата и целевого продукта определяли методом ВЭЖХ на приборе Милихром А-02 («ЭкоНова», Россия) оснащенный УФ-детектором (регистрация при $\lambda = 210$ нм) и хроматографической колонкой «Диасфер-250-ПА», 5 мкм, 2×75 мм («ЭкоНова», Россия), элюент – (85% 0.075M LiClO_4 , 15% ACN), H_2O .

Конверсию левулиновой кислоты, выход и селективность по отношению к ГВЛ рассчитывали согласно уравнениям (10)-(12):

$$\chi_{\text{ЛК}} = \frac{C_{\text{ЛК},0} - C_{\text{ЛК}}}{C_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%, \quad (14)$$

$$Y_{\text{ГВЛ}} = \frac{C_{\text{ГВЛ}}}{C_{\text{ЛК},0}} \cdot 100\%, \quad (15)$$

$$S_{\text{ГВЛ}} = \frac{Y_{\text{ГВЛ}}}{\chi_{\text{ЛК}}} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где $\chi_{\text{ЛК}}$ – конверсия ЛК (мол.%); $C_{\text{ЛК},0}$ – начальная концентрация ЛК (моль/л); $C_{\text{ЛК}}$ – текущая концентрация ЛК (моль/л), $Y_{\text{ГВЛ}}$ выход ГВЛ (мол.%), $S_{\text{ГВЛ}}$ – селективность по отношению к ГВЛ.

В качестве характеристики активности исследуемых углеродных катализаторов использовались рассчитанные на основе полученных экспериментальных данных значения удельной каталитической активности: (TOF, Turnover frequency) - частоты оборотов атомов поверхностного рутения в каталитическом процессе:

$$TOF = \frac{\nu(GVL)}{\nu(Ru) \times t(reaction)}, \quad (17)$$

где $\nu(GVL)$ – количество моль образовавшегося γ -валеролактона, $\nu(Ru)$ – количество моль рутения в катализаторе, $t(reaction)$ – время реакции равное 0,25 ч.

и значения продуктивности катализатора по отношению к ГВЛ (РГВЛ), отображающее отношение массы образовавшегося в процессе реакции ГВЛ ($m_{ГВЛ}$, г) на массу навески катализатора ($m_{кат}$, г) [295]:

$$P_{ГВЛ} = \frac{m_{ГВЛ}}{m_{кат}}. \quad (18)$$

Для анализа продуктов методом ГХ-МС, использовали хроматограф Agilent 7890А. Образцы в изопропиловом спирте после фильтрации вводились непосредственно в хроматограф. Водные образцы экстрагировали. В качестве экстрагента использовали этилацетат х.ч. (ГОСТ 22300-76).

Глава 3. Ru/C катализаторы на основе углеродного материала Сибунит и их исследования физико-химическими методами

3.1 Приготовление катализаторов

Обзор современной литературы по процессам ВКФ лигноцеллюлозной биомассы и получения ГВЛ из ЛК позволил сделать заключение, что Ru, по сравнению с другими металлами, проявляет наилучшие каталитические свойства в обсуждаемых процессах. Сделан вывод о том, что эффективные катализаторы должны быть приготовлены на основе мезопористых устойчивых к воздействию гидротермальной среды носителей. К числу подходящих носителей можно отнести графитоподобные мезопористые углеродные материалы, в частности, материалы серии Сибунит®. Окислительная модификация данных материалов позволяет получить носители с различными кислотными свойствами, это важно, поскольку в основе глубокой комплексной переработки компонентов лигноцеллюлозной биомассы лежат кислотнокатализируемые процессы деполимеризации. На модифицированных кислотных носителях, для обеспечения протекания окислительно-восстановительных каталитических реакций в рамках рассматриваемых процессов, закрепляются наночастицы активного металла. Для исследования механизмов процессов ВКФ костры льна, древесины ели и гидрирования ЛК до ГВЛ, а в частности, выявления вклада кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа, подходящей стратегией является синтез серии бифункциональных катализаторов гидрирования, различающихся по кислотным свойствам.

В настоящей работе для того, чтобы установить влияние кислотности носителя, дисперсности активного металла – Ru и гранулометрического состава УМ, на основе S была приготовлена серия порошковых носителей с размером частиц 54-96 мкм (исходный (S), окисленных при 400, 450°C (образцы S400 и S450, соответственно) и гранулированных носителей с размером частиц 1,0-1,6 мм (исходный (Sg) и окисленный при 500°C (S500g)) (Таблица 1). На полученных носителях приготовлены катализаторы, содержащие 3 мас.% Ru, которые далее обозначены как: 3RS, 3RS400, 3RS450, 3RSg, 3RS500g, соответственно. Для оценки возможности уменьшения количества активного компонента, являющегося металлом платиновой группы, был приготовлен катализатор с содержанием рутения 1 масс. % (1RS450).

Таблица 1 – Характеристики углеродных носителей и рутениевых катализаторов на их основе

№	Носитель/ Катализатор	Шифр	Размеры частиц Ru, нм ¹				D _{Ru} ¹	pH _{ТНЗ} ²	Текстурные характеристики ³		
			d _{мин}	d _{макс}	<d _l >	<d _s >			S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	<d _{пор} >, нм
1	Sib-4 ⁴	S	-	-	-	-	-	7,59	375	0,55	5,87
2	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
3	Sib-4-ox-400 ⁴	S400	-	-	-	-	-	6,88	332	0,42	5,06
4	3%Ru/Sib-4-ox-400 ⁴	3RS400	0,66	3,00	1,19±0,01	1,40	0,94	7,12	300	0,50	5,01
5	Sib-4-ox-450 ⁴	S450	-	-	-	-	-	5,33	380	0,53	5,66
6	1%Ru/Sib-4-ox-450 ⁴	1RS450	0,52	1,79	1,06±0,03	1,27	1,03	6,06	368	0,52	4,80
7	3%Ru/Sib-4-ox-450 ⁴	3RS450	0,52	2,37	1,13±0,01	1,39	0,94	6,89	341	0,50	5,88
8	Sib-4-гранулы ⁴	Sg	-	-	-	-	-	7,66	364	0,51	5,66
9	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
10	Sib-4-ox-500-гранулы ⁴	S500g	-	-	-	-	-	3,34	287	0,37	5,14
11	3%Sib-4-ox-500-гранулы ⁴	3RS500g	0,69	3,14	1,30±0,01	1,53	0,85	6,44	233	0,28	4,80

¹ – Размеры частиц Ru получены в результате статистической обработки данных ПЭМ. d_{мин}, d_{макс} – минимальный и максимальный диаметр частиц; <d_l> = $\Sigma d_i / N$ – средний диаметр частиц; <d_s> = $\Sigma d_i^3 / \Sigma d_i^2$ – средневзвешенный диаметр на единицу поверхности. D_{Ru} – дисперсность рутения; ² – pH_{ТНЗ} – pH точки нулевого заряда; ³ – Текстурные характеристики получены в результате обработки данных низкотемпературной адсорбции азота. S_{ВЕТ} – удельная поверхность по модели БЭТ (м²/г), V_{пор} – суммарный объем пор (см³/г), <d_{пор}> – средний размер пор (нм); ⁴ – Фракционный состав: порошок – 56-94 мкм; гранулы – 1.0-1.6 мм.

3.2 Физико-химические свойства носителей и катализаторов

3.2.1 Текстурные характеристики и морфология углеродных носителей и рутениевых катализаторов

Анализ текстурных характеристик, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота углеродных носителей, показал (Таблица 1), что окислительная обработка УМ приводит к уменьшению объема (V_{пор}) (0,55 и 0,53 см³/г – образцы S, S450, соответственно; 0,51 и 0,37 см³/г –

образцы Sg, S500g, соответственно), а также среднего размера пор ($d_{\text{пор}}$) (5,87 и 5,66 – образцы S, S450, соответственно; 5,66 и 5,14 нм – образцы Sg, S500g, соответственно) УМ, причем более заметному для носителя, окисленного при 500 °С. Это происходит, по всей видимости, в результате разрыхления графитоподобной структуры УМ Сибунит при окислении, причем более существенного разрыхления при более высокой температуре окисления. 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). Как было показано в работе [315], такое уменьшение площади поверхности может быть обусловлено разрушением глобул Сибунита при его чрезмерном окислении.

Нанесение рутения на носители приводит к уменьшению $S_{\text{ВЕТ}}$ (375 – 321 м²/г, 364 – 273 м²/г – неокисленные образцы 3S – 3RS, 3Sg – 3RSg соответственно; 380 – 341 м²/г, 287 – 233 м²/г – окисленные образцы S450 – 3RS450, S500g – 3RS500g соответственно), $V_{\text{пор}}$ (0,55 – 0,43 см³/г, 0,51 – 0,32 см³/г - неокисленные образцы 3S – 3RS, 3Sg – 3RS соответственно; 0,53 – 0,50 см³/г, 0,37 – 0,28 см³/г – окисленные образцы S450 – 3RS450, S500g – 3RS500g соответственно), очевидно, в результате частичного блокирования некоторых пор носителя частицами активного компонента (Таблица 1). Этот эффект усиливается с увеличением количества активного компонента от 1 до 3 мас.%. Для среднего диаметра пор корреляция с количеством нанесенного металла не очевидна. Так, для носителя S450 и катализаторов 1RS450, 3RS450 $d_{\text{пор}}$ изменяется в ряду: 5,66; 4,80; 5,88.

Морфология катализаторов более детально была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (Таблица 1). Статистическая обработка полученных микрофотографий позволила получить распределение частиц рутения по размеру, а также рассчитать диаметры частиц и дисперсность рутения для каждого из катализаторов (Таблица 1).

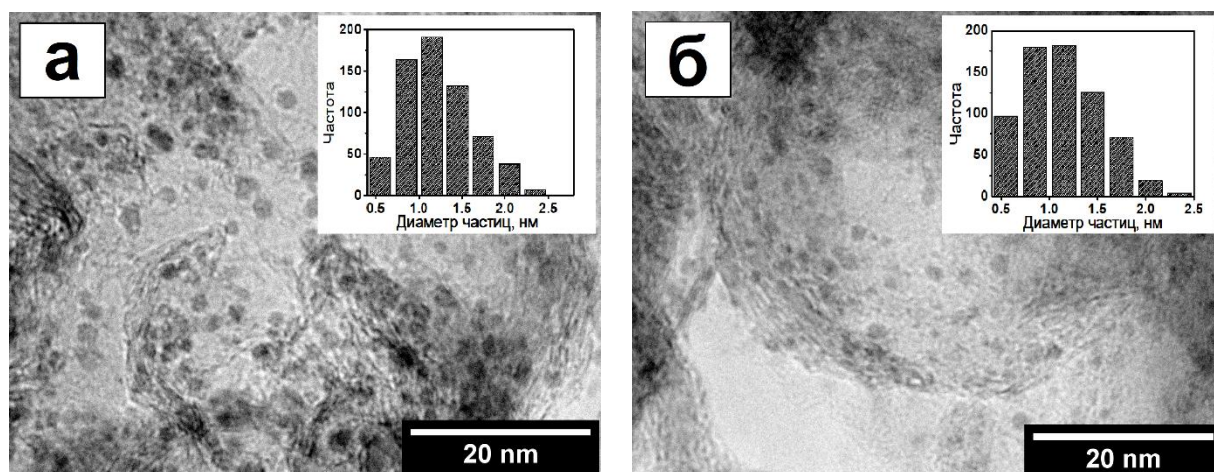


Рисунок 18 – Микрофотографии катализаторов (а – 3RS, б – 3RS450)

Для всех окисленных образцов характерен меньший размер частиц рутения, распределение частиц рутения на гранулированных носителях, имеет менее равномерный характер, средний диаметр частиц уменьшается в ряду: 1,42; 1,30; 1,22; 1,13; 1,06 для катализаторов 3RSg; 3RS500g; 3RS; 3RS450; 1RS450, соответственно, что свидетельствует о более равномерном распределении нитрозитнитрата рутения при нанесении на окисленных образцах, предположительно, в результате взаимодействия на поверхности носителя с отрицательно заряженными кислородсодержащими функциональными группами, количество которых увеличивается по мере повышения температуры окислительной обработки носителя (Таблица 1). Дисперсность увеличивается по мере уменьшения размера частиц при более равномерном распределении рутения в ряду: 0,77; 0,85; 0,88; 0,94; 1,03 для катализаторов 3RSg; 3RS500g; 3RS; 3RS400; 3RS450; 1RS450, соответственно (Таблица 1). Следует отметить, что для катализатора 1RS450 дисперсность рутения, с учетом ошибки определения средних диаметров частиц, больше единицы, что свидетельствует о том, что все атомы рутения находятся на поверхности и доступны для реагентов (Таблица 1).

3.2.2 Химический состав поверхности катализаторов

Исследование кислотных свойств носителей, проведенное методом кислотно-основного титрования с определением рН точки нулевого заряда, показало снижение значений $pH_{ТНЗ}$, по мере повышения температуры окислительной обработки УМ (7,59 – 5,33 – образцы 3S, 3S450; 7,66 – 3,34 – образцы 3Sg, 3S500g), что может свидетельствовать о повышении концентрации поверхностных кислотных групп [307]. Нанесение рутения приводит к незначительному повышению значений $pH_{ТНЗ}$ (7,59 – 8,01; 7,66 – 8,05 – нанесение 3 мас.% Ru на носители 3S, 3Sg, 3S500g; для носителя S450 и катализаторов 1RS450 и 3RS450 $pH_{ТНЗ}$ изменяется в ряду: 5,33; 6,06; 6,89), ввиду блокировки поверхностных кислотных групп частицами рутения (Таблица 1).

Более детально химическое состояние поверхности исследовано методом РФЭС для катализаторов 3RS, RS450, 3RS450. Для всех образцов характерны наиболее интенсивные пики в области 284-285 эВ, типичные для графита. В области 285-287 эВ присутствуют пики, характерные для карбонильных, гидроксильных и эфирных групп, а также фрагментов карбоксильных групп.

В области 281 эВ наблюдается пик Ru 3d_{5/2}, характерный для окисленной формы рутения RuO₂. Анализ формы пика линии Ru3d_{5/2} показал, что со стороны меньших значений энергии связи наблюдается асимметрия, что позволяет сделать вывод о присутствии в образцах рутения и в металлическом состоянии. Для металлического рутения характерен пик в области 280 эВ, однако данное смещение в область более высокой энергии связи может также объясняться релаксационным

сдвигом, который наблюдается при наличии особо мелких частиц металла (Таблица 1) [316]. Деконволюция пика $Ru3d_{5/2}$ на отдельные спектральные компоненты показала, что рутений на поверхности катализатора присутствует как в металлическом, так и в окисленном состоянии.

Следует отметить повышение содержания кислорода с 8,4 до 9,2 мас.% в катализаторах 3RS и 3RS450 по мере повышения температуры окислительной обработки, что подтверждает образование поверхностных кислородсодержащих групп на поверхности носителя (Таблица 2).

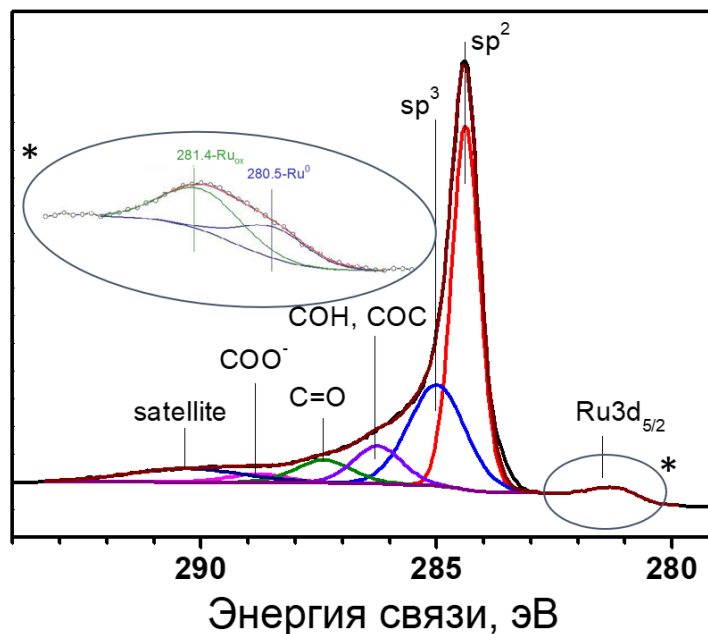


Рисунок 19 – РФЭС спектр C 1s катализатора 3RS450

Таблица 2 – Элементный состав поверхности катализаторов, определенный методом РФЭС.

Катализатор	C		O		Ru	
	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %
3RS	92,4	85,4	6,8	8,4	0,8	6,2
3RS450	91,9	84,9	7,5	9,2	0,6	4,7
1RS450	92	85,0	7,6	9,4	0,4	3,1

3.3 Заключение

Рутениевые катализаторы на основе углеродного материала Сибунит, были синтезированы, и исследованы набором физико-химических методов. Окислительная обработка УМ влажным

воздухом позволила получить серию катализаторов, различающихся по кислотности, текстурным характеристикам и распределению частиц металла на поверхности.

Физико-химические исследования серии катализаторов Ru/C на основе УМ Сибунит показали, что при окислительной обработке 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 °C является оптимальной. Дальнейшее увеличение приводит к разрыхлению графитоподобной структуры и значительному снижению ($V_{\text{пор}}$), ($d_{\text{пор}}$) и ($S_{\text{ВЕТ}}$).

Для всех катализаторов характерно узкое распределение частиц Ru по размеру. Дисперсность рутения увеличивается, по мере повышения кислотности, а также по мере уменьшения размера гранул УМ. Для катализаторов 3RSg; 3RS500g; 3RS; 3RS400; 3RS450; 1RS450 значения дисперсности изменяются в ряду: 0,77; 0,85; 0,88; 0,94; 0,94; 1,03.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что Ru на поверхности катализатора присутствует как в металлическом состоянии, так и в окисленном. С повышением температуры окисления носителя (катализаторы 3RS и 3RS450) содержание кислорода на поверхности катализатора повышаются от 8,4 до 9,2 мас.%, соответственно, что свидетельствует о формировании поверхностных кислородсодержащих групп, ответственных за кислотные свойства катализатора и/или оксидных форм рутения.

Результаты данной работы представлены в публикациях [161, 169, 304, 317].

Глава 4. Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы

Обзор литературы по процессу ВКФ показал, что основное внимание в последнее десятилетие, в течение которого достигнут основной прогресс в разработке рассматриваемого процесса, уделяется древесной биомассе и отходам пищевых сельскохозяйственных культур. Костра льна является крупнотоннажным отходом технического растениеводства, поэтому её следует рассмотреть в качестве субстрата процесса восстановительного каталитического фракционирования. Кроме того, в качестве субстрата представляет практический интерес рассмотреть древесину ели, которая является одним из основных строительных и конструкционных материалов, отходы переработки которой также образуются в огромных количествах. Внимание следует уделить не только подбору катализатора и определению его оптимальных параметров, таких как состав (содержание металла и кислотность носителя), текстурные характеристики и фракционный состав гранул, но и восстановителю (источнику водорода), который выступает в качестве стабилизирующего агента для активных интермедиатов процесса.

4.1 Восстановительное каталитическое фракционирование костры льна в среде до- и сверхкритического этанола в присутствии молекулярного водорода

Для оценки влияния таких характеристик катализатора как содержание металла и его дисперсность, а также кислотность и фракционный состав проведена серия экспериментов в субкритическом этаноле, сверхкритическом этаноле, изопропанолем. Для оценки вклада каждого из компонентов бифункционального катализатора, проведены эксперименты в присутствии носителя без Ru, а также опыты в отсутствие катализатора.

4.1.1 Влияние катализаторов на распределение продуктов ВКФ

В присутствии катализаторов разрыв связей С-О, С-С происходит более эффективно, что приводит к более эффективной деполимеризации лигнина. Катализатор обеспечивает стабилизацию промежуточных продуктов деполимеризации и снижает их конденсацию, приводящую к образованию кокса [128-131, 318]. В результате чего, в присутствии катализаторов выход твердого продукта снижается от 41,0 до 33,0 мас.%, наблюдается увеличение таких показателей как: конверсия костры (от 44,1 до 56,3 мас.%), выход жидких продуктов (от 38,5 до 44,5 мас.%), выход газов (от 5,6 до 16,5 мас.%). Кроме того, происходит значительно увеличение выхода метоксифенолов от 1,1 до 5,4-11,7 мас.% (Таблица 3).

Таблица 3 – Результаты некаталитического и каталитического гидрирования костры льна в субкритическом этаноле при 225°C

Номер опыта	Катализатор	Конверсия ¹ , мас.%	Выход жидкой фракции	Выход твердого продукта	Выход газов	Метоксифенолы ² , Мас.%
1	Отсутствует	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	Sib-4 (450)	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 костры льна (31.6 мас.%); ³ – В качестве растворителя использовался изопропанол; ⁴ – температура процесса 250°C

Повышение кислотности катализатора приводит к увеличению выхода метоксифенолов, однако необходимо учитывать, что такие факторы как диффузионные затруднения, возникающие при использовании катализаторов с более крупным размером гранул (серии 56-94 мкм и 1-2 мм), а также менее равномерное распределение частиц рутения на последних, способны оказывать негативное влияние на протекание процесса.

Максимальный выход метоксифенолов (11,7 мас.%) достигнут при использовании катализатора 3RS450 ($pH_{ТНЗ} = 6,89$). При использовании окисленного носителя без нанесенного Ru (Sib-450, $pH_{ТНЗ} = 5,33$) выход метоксифенолов составил 5,0 мас.%. В серии гранулированных катализаторов (опыты 4, 6) выход метоксифенолов 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 также наблюдается наибольший выход газообразных продуктов (до 16.8 мас.%) (Таблица 3).

Анализ газообразных продуктов показал, что катализаторы с наиболее выраженной кислотностью являются наиболее активными дают и наибольшие выходы CO и CH₄ (Таблица 4). Присутствие катализаторов оказывает незначительное влияние на выход CO₂, но принципиально увеличивает выходы CO и CH₄. Увеличение выхода CO объясняется интенсификацией реакций декарбонилирования образовавшихся кетонов Гибберта [319] на металлических центрах катализатора. Они образуются при деструкции алифатических структурных фрагментов и заместителей ароматических колец лигнина [134, 320]. Метан образуется в основном при гидрокрекинге алифатических структурных фрагментов лигнина [321, 322]. Увеличение выхода CO

и CO₂ в присутствии катализаторов свидетельствует об интенсификации реакций деоксигенации структурных фрагментов лигнинов.

Таблица 4 – Выход и состав газообразных продуктов гидрогенолиза костры льна

Номер опыта	Катализатор	CO мас. %	CO ₂ мас. %	CH ₄ мас. %
1	Отсутствует	-	5,6	-
2	3RS450	3,6	6,8	2,2
3	1RS450	1,8	5,9	следы
4	3RS500g	следы	5,7	следы
5	3RS400	1,4	6,6	1,0
6	3RSg	7,4	6,5	2,6
7	Sib-4 (450)	следы	4,5	следы
8	3RS450 ¹	4,9	7,6	4,3
9	3RS450 ²	18,3	13,2	6,3

¹ – В качестве растворителя использовался изопропанол; ² – Температура процесса 250°C.

Использование рутениевых катализаторов оказывает значительное влияние на молекулярно-массовое распределение жидких продуктов гидрогенизации костры льна в среде этанола (Таблица 5, Рисунок 20).

Таблица 5 – Данные молекулярно-массового распределения жидких продуктов восстановительного каталитического фракционирования костры льна в субкритическом этаноле при 225°C

Номер опыта	Катализатор	Mn(Da)	Mw(Da)	PD
1	Отсутствует	530	1240	2,34
2	3RS450	430	830	1,95
3	1RS450	450	930	2,07
4	3RS500g	450	1050	2,32
5	3RS400	420	770	1,81
6	3RSg	460	1110	2,39
7	Sib-4 (450)	490	1070	2,20
Этаноллигнин костры льна ¹		890	2100	2,35

¹ – получен по методике [323].

В отсутствие катализатора жидкие продукты в основном представлены продуктами неполной деполимеризации с явно выраженной областью, соответствующей фракции димеров с небольшой долей мономерных соединений. В присутствии катализаторов изменяется профиль молекулярно-массового распределения, и, следовательно, качественный состав жидких продуктов. Так, область олигомеров с молекулярной массой выше 1 кДа в присутствии катализатора практически отсутствует, наблюдается значительный сдвиг интенсивности в область низких молекулярных масс, что позволяет говорить о большем содержании мономерной фракции в жидких продуктах.

Незначительное изменение области димеров в продуктах каталитической гидрогенизации подтверждает стабилизацию полученных жидких продуктов и отсутствие реакций реполимеризации. Наибольшая глубина деполимеризации лигнина в результате восстановительного каталитического фракционирования достигается в присутствии катализаторов 3RS450 и 3RS400.

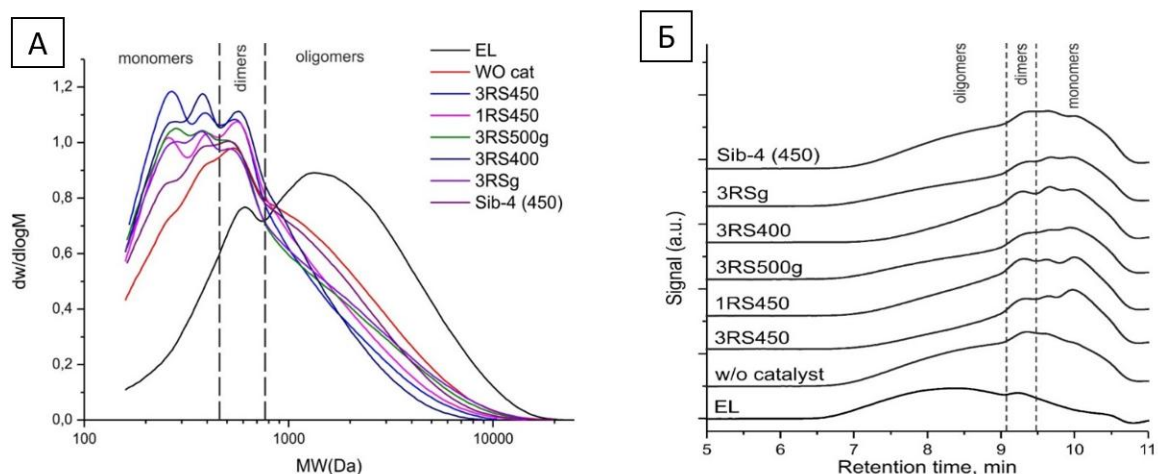


Рисунок 20 – Кривые молекулярно-массового распределения (А), хроматограммы полученные методом ГПХ (Б) жидких продуктов восстановительного каталитического фракционирования костры льна в субкритическом этаноле при 225°C

4.1.2 Состав твердого продукта ВКФ костры льна

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 наибольшей кислотностью среди порошковых образцов (фракция 56-94 мкм, $pH_{ТНЗ} = 6,89$).

В присутствии наиболее кислых катализаторов (3RS500g, S450, $pH_{ТНЗ} = 6,44$; 5,33 соответственно) наблюдается снижение содержания гемицеллюлоз в твердом остатке, в присутствии остальных ($pH_{ТНЗ} \geq 6,06$) повышение (Таблица 6).

Таблица 6 – Состав твердого продукта, степень делигнификации и выход целлюлозного продукта некаталитического и каталитического гидрирования костры льна в среде субкритического этанола при 225°С

№	Катализатор	Гемицеллюлозы	Лигнин	Целлюлоза	Степень делигнификации, %	Выход целлюлозы, мас. %
1	Отсутствует	4,2	27,3	68,5	63,3	55,5
2	3RS450	5,8	15,5	79,5	83,2	51,8
3	1RS450	10,4	16,3	73,3	78,1	59,4
4	3RS500g	3,0	19,2	77,8	74,8	61,5
5	3RS400	11,4	14,0	74,6	79,0	67,2
6	3RSg	5,7	25,1	69,2	66,6	53,3
7	S450	3,1	27,6	69,3	64,9	56,2
8	3RS450 ¹	7,8	24,7	67,5	54,9	75,4
9	3RS450 ²	2,1	9,2	88,7	93,1	21,7

¹ – В качестве растворителя использовался изопропанол; ² – Температура процесса 250°С.

Сопоставление данных (Таблица 3, Таблица 6) позволяет сделать вывод, что повышение кислотности катализатора, приводит к увеличению степени делигнификации и снижению выхода целлюлозы; в присутствии 3RS400 выход целлюлозы 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°С привело к большей степени делигнификации (до 93,1 %), и значительному снижению выхода целлюлозы до 21,7 мас.%.

Несмотря на очевидно более высокую водорододонорную активность изопропанола по сравнению с этанолом, использование данного вторичного спирта в качестве растворителя снижает эффективность процессов гидрирования. В изопропанолe степень делигнификации падает с 83,2 (субкритический этанол) до 54,9 %, а выход целлюлозы снижается с 74,0 до 52,0 мас.%. Это можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, количество изопропанола взятого в эксперименте (0,8 моль) меньше количеств этанола (1,04 моль), что приводит к меньшей экстракции лигнина из костры льна и, следовательно, его меньшей дальнейшей деполимеризации. Во-вторых, в докритических условиях эксперимента (225°С) значение рабочего давления для изопропанола (6,1 МПа) меньше, чем для этанола (10,0 МПа), и, следовательно, деполимеризация лигнина в монофенольные компоненты реализуется в меньшей степени.

4.1.3 Особенности образования метоксифенолов в зависимости от свойств катализатора и условий проведения процесса

Сравнительное исследование состава жидких продуктов гидрогенизации костры льна методом ГХ-МС показало, что продукты превращения лигнина представлены в основном производными гваякола и в меньшей степени сиригильными производными, поскольку костра льна характеризуется повышенным содержанием фрагментов гваяцильного типа (таблицы 7-9) основными из них являются, 4-пропанолгваякол (1) 4-пропенилгваякол (2) и 4-пропилгваякол (3) [9]. Также, в незначительных количествах, были идентифицированы другие ароматические соединения, содержащие карбонильные и сложноэфирные группы.

Кроме производных метоксифенолов, в составе жидких продуктов установлены соединения, образующиеся из полисахаридов: производные фурфурола (фурфуриловый спирт, дифурфуриловый эфир), метиловые эфиры окси- и гидроксикислот (этиловый эфир левулиновой кислоты, спирты и кетоны (1-гидрокси-2-пропанон, 3-гидрокси- 2-бутанон).

В составе жидких продуктов обнаружены эфиры жирных кислот (пальмитиновой, стеариновой и линолевой) большая часть их получена в отсутствие катализаторов или с использованием только углеродного носителя в качестве катализатора, тогда как с использованием рутений-содержащих катализаторов данные соединения наблюдаются в следовых количествах, либо полностью отсутствуют.

Применение рутениевых катализаторов в процессе фракционирования привело к увеличению суммарного выхода метоксифенолов в жидких продуктах в 3-9 раз (Таблица 7), что связано с повышением эффективности деполимеризации лигнина в результате разрыва С-С, С-О связей [18, 132, 133]. Максимальный суммарный выход метоксифенолов наблюдался в присутствии катализаторов 3RS400 и 3RS450 и составил 9,48 мас.% и 10,21 мас.%, соответственно. Учитывая, что значения дисперсности Ru для этих двух катализаторов совпадают, более высокую активность 3RS450 можно объяснить его более выраженными кислотными свойствами. В присутствии катализаторов фракции 1-2 мм (3RS500g и 3RSg), во временных рамках процесса, выход метоксифенолов оказался значительно ниже, предположительно, ввиду диффузионных затруднений. Также, как и в случае с катализаторами фракции 56-94 мкм прослеживается положительное влияние кислотности; в присутствии 3RS500g выход метоксифенолов составил 5,39 мас.%, в присутствии 3RSg – 4,67 мас.% (Таблица 7).

Таблица 7 – Выход и состав мономерных метоксифенолов (мас.% в расчете на лигнин), входящих в состав жидких продуктов некаталитического и каталитического гидрирования костры льна в субкритическом этаноле при 225°C

Название вещества	Катализатор						
	б/к	3RS450	1RS450	3RS500g	3RS400	3RSg	Sib-4 450
Гваякол	0,36	0,55	0,30	0,77	0,24	0,49	0,40
4-Метилгваякол	0,01	0,01	0,07	0,21	0,10	0,12	0,06
4-Этилгваякол	0,21	0,88	0,36	0,73	0,64	0,17	0,31
Сирингол	-	-	-	-	-	0,54	-
4-Пропилгваякол	0,08	4,95	2,42	2,29	2,64	1,50	0,20
4-Пропенилгваякол	0,19	1,17	3,2	0,4	1,56	0,52	1,95
4-Этилсирингол	0,04	0,24	0,11	0,16	0,16	0,30	0,18
4-Пропилсирингол	0,03	1,26	0,76	0,54	1,12	0,36	0,08
4-Пропанолгваякол	0,08	1,09	1,19	0,27	2,87	0,64	0,1
4-Пропенилсирингол	0,14	0,06	0,34	0,02	0,15	0,03	0,24
Суммарный выход минорных примесей метоксифенолов, мас.%	0,52	2,00	1,61	0,80	1,85	0,96	1,37
Суммарный выход мономеров, мас.%	1,14	10,21	8,75	5,39	9,48	4,67	3,52

Известно, что процесс дегидратации пропанольных заместителей до пропенильных является кислотнокатализируемым [324], помимо этого, добавка твердой кислоты, в отдельных случаях, способна повысить эффективность гидрирования [30]. По мере повышения кислотности катализаторов 3RS400 → 3RS450 ($pH_{ТНЗ} = 7,12 \rightarrow 6,89$ соответственно) селективность образования основных метоксифенолов 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 21). В присутствии гранулированных катализаторов более крупной фракции, также можно отследить положительное влияние кислотности на выход пропил-замещенных фенолпроизводных. По мере повышения кислотности катализатора в ряду 3RS4g → 3RS500g ($pH_{ТНЗ} = 8,05 \rightarrow 6,44$; соответственно) происходит увеличение выход пропилгваякола от 1,50 до 2,29 мас.% (Рисунок 21).

В присутствии наиболее кислого катализатора, представленным окисленным УМ без нанесенного рутения – S450 ($pH_{\text{ТНЗ}} = 5,33$), содержание 4-пропанолгваякола минимально (0,1 мас.%), что свидетельствует об эффективной дегидратации пропанольных заместителей до пропенильных в присутствии кислотной функциональности (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 (1,95 мас.%) (Рисунок 21).

В присутствии 1RS450, также обладающего выраженной кислотной функциональностью ($pH_{\text{ТНЗ}} = 6,06$) основным продуктом является 4-пропенилгваякол (3,20 мас.%). В виду меньшего содержания Ru, по сравнению с 3RS450, гидрирование 4-пропенилгваякола протекает с меньшей эффективностью, выход 4-пропилгваякола составляет 2,64 мас.% (Рисунок 21).

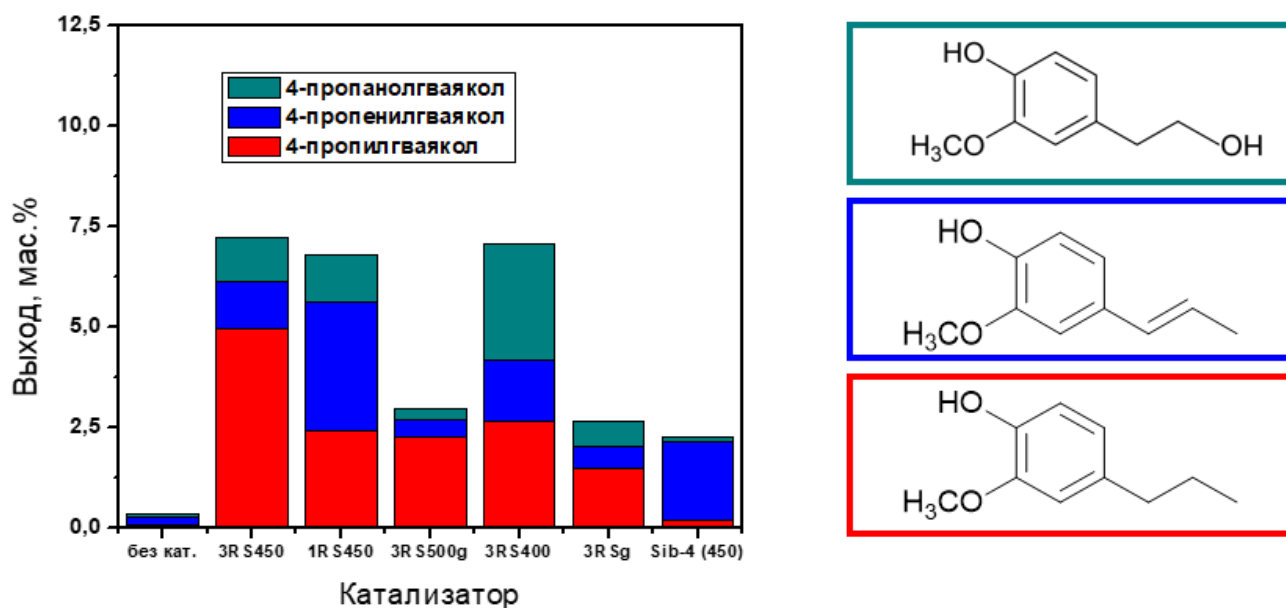


Рисунок 21 – Зависимость выходов основных метоксифенолов от используемого катализатора

На основании полученных, а также имеющихся литературных данных [325, 326], можно представить следующую схему образования 4-пропилгваякола (Рисунок 22). Образование 4-пропилгваякола – результат гидрирования на металлических центрах катализатора $C=C$ связи 4-пропенилгваякола, образующегося в результате дегидратации 4-пропанолгваякола – продукта гидрирования кониферилового спирта, образующегося в результате гидрогенолиза β -O-4 связей лигнина.

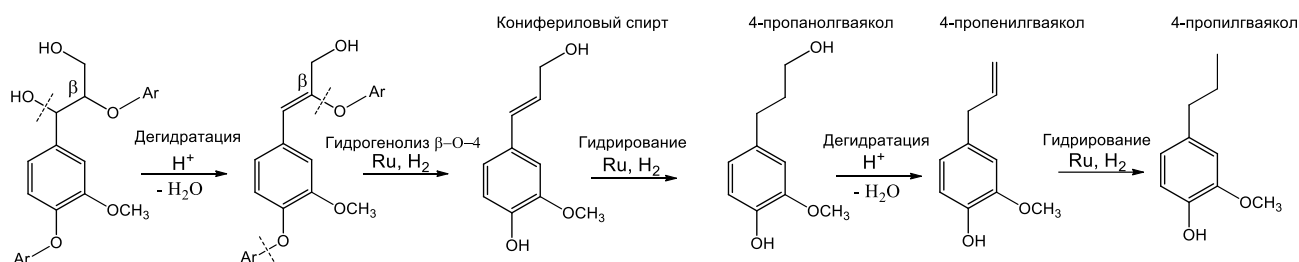


Рисунок 22 – Схема образования пропиловгваякола через расщепление β -O-4-связей и последующего гидрирования и дегидратации кониферилового спирта

В литературе также рассматривается альтернативный механизм [117, 325]. В процессе деполимеризации лигнина в присутствии кислот, наиболее значимым является разрыв β -O-4 связей. Этот процесс проходит в несколько стадий и основной стадией является образование бензильного карбокатиона, в результате удаления OH-группы в α -положении. В качестве промежуточного соединения из карбокатиона образуется енольный эфир, последующий гидролиз C-O связей которого даёт: С2 – альдегиды и С3 – кетоны, так называемые кетоны кетоны Гибберта. Кетоны Гибберта – соединения весьма нестабильные в условиях фракционирования и могут подвергаться реакциям реполимеризации. Металлические центры катализатора способствуют гидрированию кетонов Гибберта водородом с образованием, в зависимости от используемого катализатора и условий реакции, 4-пропанолгваякола и 4-пропилгваякола, неспособных к реполимеризации (Рисунок 23).

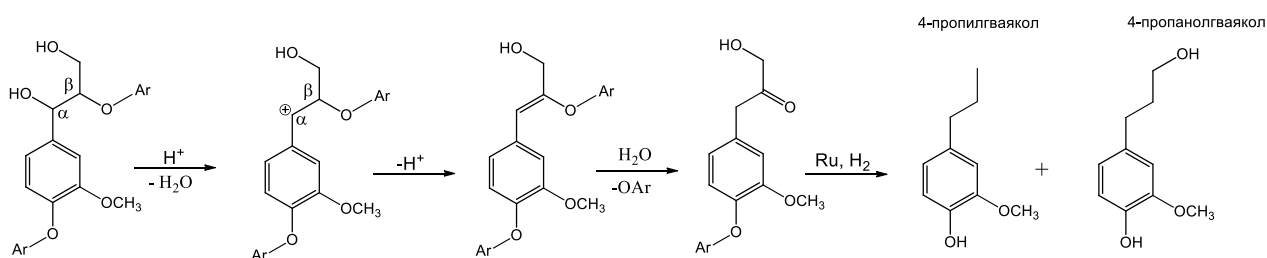


Рисунок 23 – Схема кислотного гидролиза лигнина через расщепление β -O-4-связей и гидрирование промежуточных соединений в присутствии Ru-содержащих катализаторов [117, 325]

Травянистые растения характеризуются наличием в жидких продуктах их фракционирования таких специфических соединений как эфиры феруловой и п-кумаровой кислот [21, 126, 327].

В работе [327] исследовали восстановительное каталитическое фракционирование кукурузной соломы с использованием катализаторов Ru/C и Ni/C в метаноле при 200 и 250 °C, метилкумарат и метилферулат оказались основными продуктами. Добавление H₃PO₄ в качестве со-катализатора в систему Ni/C позволило увеличить выход мономеров до 38 мас.% при 200 °C. Выход основных фенольных соединений из биомассы бамбука, таких как метилкумарат и метилферулат, а также пропанолгваякол и пропанолсирингол составил до 41,7 мас.% от исходного содержания лигнина с катализатором Pd/C в метаноле при 320 °C [126]. При фракционировании мискантуса суммарный выход мономерных соединений составил 27 мас.% в метаноле с катализатором 5% Ru/C при 250 °C [21].

Однако нами установлено, что в продуктах гидрирования костры льна вышеупомянутых соединений не наблюдается, что, возможно, связано с их практически полным отсутствием, либо с полным протеканием реакции декарбоксилирования в 4-этилгваякол с максимальным содержанием 0,73 мас.% в присутствии катализатора 3RS500g и 4-этилфенол, который наблюдался в следовых количествах во всех каталитических экспериментах.

Использование сверхкритического этанола в качестве растворителя привело к снижению выхода метоксифенолов от 10,21 до 9,42 мас.%. Фракционирование костры льна молекулярным водородом (4 МПа) в среде изопропилового спирта в присутствии катализатора 3RS450 приводит к получению меньших выходов метоксифенолов по сравнению с фракционированием в до- и сверхкритическом этаноле. Вероятно, это вызвано меньшей полярностью изопропанола по сравнению с этанолом. В работе [328] в присутствии изопропанола также был получен более низкий выход мономеров, по сравнению с этанолом, метанолом и этиленгликолем.

Таблица 8 – Влияние условий эксперимента на выход (мас.% в расчете на лигнин) и состав мономерных метоксифенолов, входящих в состав жидких продуктов гидрирования костры льна в присутствии катализатора 3RS450

Название вещества	Образец		
	Докритический этанол (225°С)	Докритический изопропанол (225°С)	Сверхкритический этанол (250°С)
Гваякол	0,55	0,95	0,83
4-Метилгваякол	0,01	1,64	0,27
4-Этилгваякол	0,88	1,99	1,28
Сирингол		-	0,31
4-Пропилгваякол	4,95	2,52	4,51
4-Пропенилгваякол	1,17	0,27	-
4-Этилсирингол	0,24	0,48	0,27
4-Пропилсирингол	1,26	0,62	1,06
4-Пропанолгваякол	1,09	-	0,85
4-Пропенилсирингол	0,06	0,27	-
Суммарный выход метоксифенолов, мас.%	10,21	6,31	9,42
Суммарный выход минорных примесей метоксифенолов, мас.%	2,00	0,30	0,31

4.2 Исследование влияния водорода на процесс восстановительного фракционирования костры льна

Для оценки влияния H_2 в качестве восстановителя на процесс фракционирования костры льна была проведена серия экспериментов без водорода в среде до- и сверхкритического этанола в присутствии наиболее активного (п.п. 4.1.1 – 4.1.3.) катализатора 3RS450 и без катализатора. Проведено сравнение результатов, полученных в присутствии и отсутствии восстановителя.

4.2.1 Влияние катализатора на распределение продуктов ВФ

Присутствие молекулярного водорода в ВФ костры льна приводит к увеличению степени конверсии как в докритических условиях (на 5,5 %), так и в сверхкритических условиях (на 10,8 %). Повышение температуры процесса до 250 °С приводит к снижению выхода жидкого и твердого

продуктов и росту выхода метоксифенолов. Использование катализатора в докритических условиях (225 °C) увеличивает конверсию костры на 5 %, но практически не оказывает влияния на выход жидких продуктов. Максимальная конверсия (76,8 %), выход жидкого продукта (29,7 мас.%) и мономерных метоксифенолов (11,7 мас.% в расчете на лигнин) достигается при использовании катализатора 3RS450 в сверхкритических условиях при 250 °C.

Таблица 9 – Влияние катализатора и условий процесса на выход продуктов ВФ костры льна

Условия	Конверсия	Выходы, мас.%						
		В отсутствии H ₂ ³			В присутствии H ₂ ³			
		Жидкие	Твердые	МФ ⁴	Конверсия	Жидкие	Твердые	МФ ⁴
б/кат ¹	44,5	20,0	55,5	2,8	44,1	38,5	41,0	1,7
Ru/C ¹	49,8	19,3	50,1	9,4	55,3	42,5	33,0	12,2
б/кат ²	64,0	17,3	36,0	7,1	-	-		-
Ru/C ²	76,8	29,7	23,2	11,7	87,6	31,6	12,4	9,7

¹ – докритический этанол при 225 °C; ² – сверхкритический этанол 250 °C; ³ – фракционирование костры льна в среде водорода п.п. 4.1.1 – 4.1.3; ⁴ – метоксифенолы (МФ) в расчете на лигнин костры льна.

4.2.2 Состав твердого продукта ВФ костры льна

Применение катализатора в процессе ВФ костры льна в докритическом этаноле приводит к увеличению степени делигнификации (на 19,7 %) и выхода целлюлозы (на 10,7 %), а также снижает содержание гемицеллюлоз в твердом продукте (на 8,1 %) (Таблица 10). Повышение температуры процесса до 250 °C (сверхкритические условия) при некаталитическом фракционировании костры льна приводит к уменьшению выхода целлюлозы на 18,6 % и увеличению степени делигнификации на 12,3 %.

Использование катализатора при проведении процесса в сверхкритическом этаноле позволило получить максимальную степень делигнификации в этой серии экспериментов (93,1 %), однако выход целлюлозы снизился до 21,7 мас. %.

Таким образом, использование катализатора 3RS450 в сверхкритическом этаноле приводит как к увеличению степени делигнификации, так и деструкции целлюлозы. При переходе от докритических условий (225 °C) к сверхкритическим (250 °C) при некаталитическом и каталитическом фракционировании наблюдается увеличение степени делигнификации.

Использование водорода (4 МПа) в процессе ВФ костры льна в среде до- и сверхкритического этанола приводит к увеличению степени делигнификации и деструкции целлюлозы в присутствии катализатора (Таблица 10, п.п. 4.1.1 – 4.1.3.). Приемлемые степени деструкции целлюлозы (менее 50%) достигаются только при более низкой температуре 225 °С.

Таблица 10 – Состав твердого продукта, степень делигнификации и выход целлюлозы в процессах некаталитического и каталитического фракционирования костры льна без водорода, а также степень делигнификации и выход целлюлозы в присутствии водорода

Условия	Состав твердого продукта, мас.%			Степень делигнификации, %	Выход целлюлозы, мас.%	В присутствии H ₂ ³	
	ГЦ	Лигнин	Цел.			Степень делигнификации, %	Выход целлюлозы, мас.%
б/кат ¹	14,2	26,2	59,6	52,1	65,4	63,3	55,5
Ru/C ¹	6,1	17,1	76,8	71,8	76,0	83,2	51,8
б/кат ²	4,1	30,1	65,8	64,4	46,8	-	-
Ru/C ²	2,4	20,1	77,5	84,6	35,5	93,1	27,1

¹– докритический этанол при 225 °С, ²– сверхкритический этанол 250 °С; ³– фракционирование костры льна в среде водорода п.п. 4.1.1-4.1.3.

Условия ВКФ костры льна существенно влияют на молекулярно-массовое распределение (ММР) жидких продуктов (Рисунок 24). В отсутствие катализатора жидкие продукты ВКФ костры льна состоят из олигомеров с примесями димеров и небольших количеств мономерных соединений. Увеличение температуры процесса приводит к увеличению полидисперсности за счет увеличения количества мономерных соединений в продукте (Таблица 11).

Катализатор 3RS450 существенно изменяет профиль молекулярно-массового распределения и, как следствие, качественный состав жидких продуктов. Так, область олигомеров с молекулярной массой выше 1 кДа практически отсутствует; наблюдается значительный сдвиг кривой ММР в сторону более низких молекулярных масс, что свидетельствует об увеличении содержания мономерных соединений в жидких продуктах. Незначительное изменение области димерных продуктов каталитического гидрирования подтверждает стабилизацию полученных жидких продуктов и отсутствие реакций реполимеризации. Как и в случае некаталитического фракционирования костры льна, в присутствии катализатора 3RS450 в сверхкритическом этаноле закономерно увеличивается полидисперсность продукта, прежде всего за счет значительного увеличения доли мономеров.

Отметим, что в сверхкритическом этаноле как в присутствии катализатора, так и без него, профиль кривой в области высоких молекулярных масс является более пологим, что может

свидетельствовать о процессах, активируемых при повышении температуры, при которых деполимеризация происходит более полно. Наибольшее количество низкомолекулярных соединений в жидких продуктах наблюдается в сверхкритическом этаноле с катализатором 3RS450.

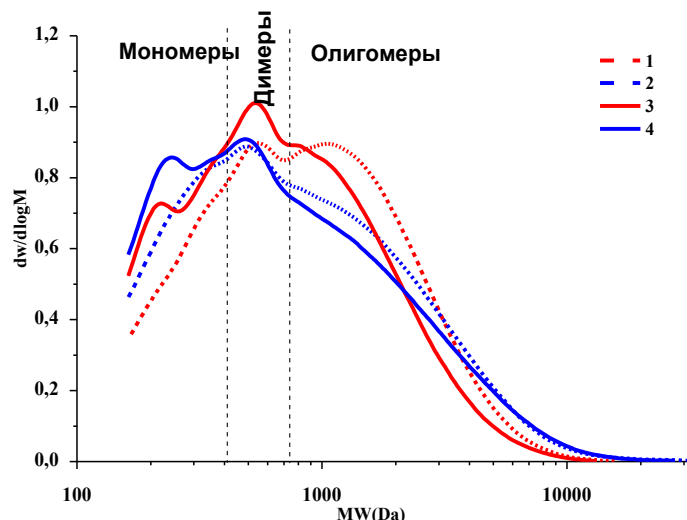


Рисунок 24 – Молекулярно-массовое распределение жидких продуктов термической конверсии льняной костры при: 1 – 225 °С без катализатора, 2 – 250 °С без катализатора, 3 – 225 °С с катализатором, 4 – 250 °С с катализатором

Таблица 11 – Молекулярно-массовые характеристики жидких продуктов процесса ВКФ костры льна

№	Образец	M_n (Da)	M_w (Da)	PD
1	Этаноллигнин костры льна	890	2100	2,35
2	Фракционирование костры льна в среде докритического этанола; 225°C; без катализатора	600	1250	2,09
3	Фракционирование костры льна в среде сверхкритического этанола; 250°C; без катализатора	540	1350	2,47
4	ВКФ костры льна в среде докритического этанола; 225°C; 3% Ru/C	510	1040	2,03
5	ВКФ костры льна в среде сверхкритического этанола; 250°C; 3% Ru/C	500	1270	2,55

В присутствии молекулярного водорода профиль кривых ММР смещается в область меньших молекулярных масс (Рисунок 20, Рисунок 24).

4.2.3 Особенности образования метоксифенолов в зависимости от восстановителя, катализатора и температурного режима процесса

Результаты анализа жидких продуктов методом ГХ-МС показали, что основными соединениями, входящими в состав жидких продуктов ВКФ костры льна в отсутствие молекулярного водорода, являются гваякол и сирингол, а также их алкил- и алкенилпроизводные.

Таблица 12 – Выход мономерных соединений ВФ костры льна в среде докритического этанола, сверхкритического этанола без водорода

Соединение	Структура	Выходы, мас.% в расчете на лигнин ¹			
		225 °C б/КТ	250 °C б/КТ	225 °C Ru/C	250°C Ru/C
Гваякол		0,22	1,38	0,22 (0,55) ²	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) ²	3,91
4-Пропенилгваякол		0,78	1,19	4,96 (1,17) ²	0,85
4-Этилсирингол		0,01	0,14	0,38	0,37
4-Пропилсирингол		0,01	0,18	0,09 (1,26) ²	1,24
4-Пропенилсирингол		0,19	0,21	1,11 (0,06) ²	0,00
суммарный выход		1,33	4,73	8,57	9,90
Остальные метоксифенолы		1,44	2,29	0,86	1,79

¹ – рассчитано по формуле (9); ² – результаты гидрогенизации в присутствии молекулярного H₂ (п.п. 4.1.1 – 4.1.3.)

Максимальные выходы гваякола (1,4 мас.%) и сирингола (0,6 мас.%), получены без катализатора, что указывает на некаталитический характер образования данных продуктов (Рисунок 25). Эти выходы превышают выход гваякола в процессе каталитической гидрогенизации (п.п. 4.1.1 – 4.1.3.).

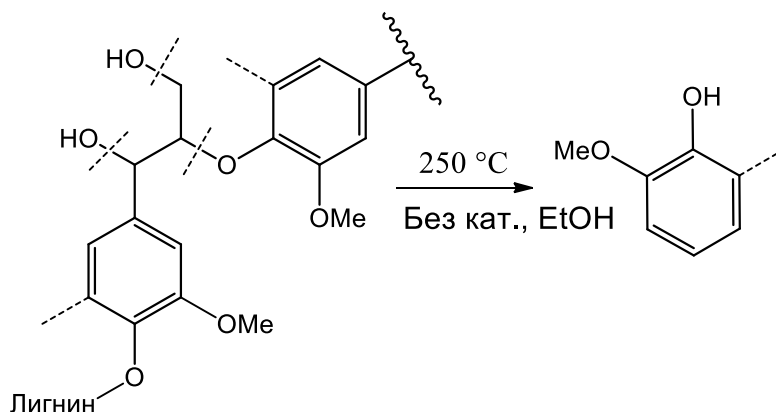


Рисунок 25 – Образование гваякола и сирингола в процессе некаталитической термической конверсии костры льна

Выход фенилпропановых и фенилпропеновых производных в присутствии катализатора значительно (более 10 раз) превышает выход, полученный в некаталитических экспериментах (Таблица 12). Установлено, что восстановление пропенилгваякола и пропенилсирингола в соответствующие пропилов производные в среде этанола протекает только при 250 °C (Рисунок 26), тогда как гидрирование этих фенилпропенов в присутствии молекулярного H_2 протекает и при более низкой температуре (225 °C) (п.п. 4.1.1-4.1.3).

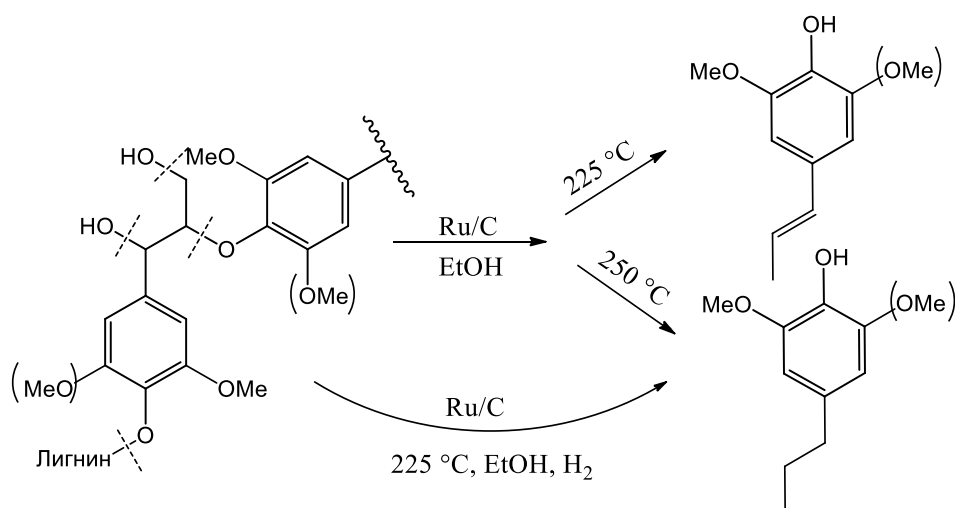


Рисунок 26 – Образование пропенил - и пропилов производных в зависимости от условий ВКФ костры льна

Известно, что спирты и гемицеллюлозы могут выступать донорами водорода [329-331]. Однако активности этих доноров недостаточно для гидрирования пропенильной группы, поэтому основными мономерными метоксифенолами из древесины сосны и березы без внешнего водорода в растворителе, содержащем воду и этанол (20/80), при температуре 195 °С являются пропенилгваякол и пропенилсирингол [332]. Отщепление молекулы водорода от молекулы спирта в рассматриваемых условиях невыгодно термодинамически, и этим может быть обусловлена низкая эффективность процессов восстановления пропеннов спиртами.

В некаталитическом эксперименте в среде докритического этанола (225 °С) суммарное содержание основных мономерных соединений составляет 1,33 мас.%, при увеличении температуры процесса до 250 °С выход этих соединений увеличивается в 3,5 раза. В присутствии катализатора уже при 225 °С суммарный выход метоксифенолов близок к максимальному, поэтому рост температуры до 250 °С увеличивает выход лишь незначительно, с 8,6 до 9,9 мас.% (Таблица 12, Рисунок 27).

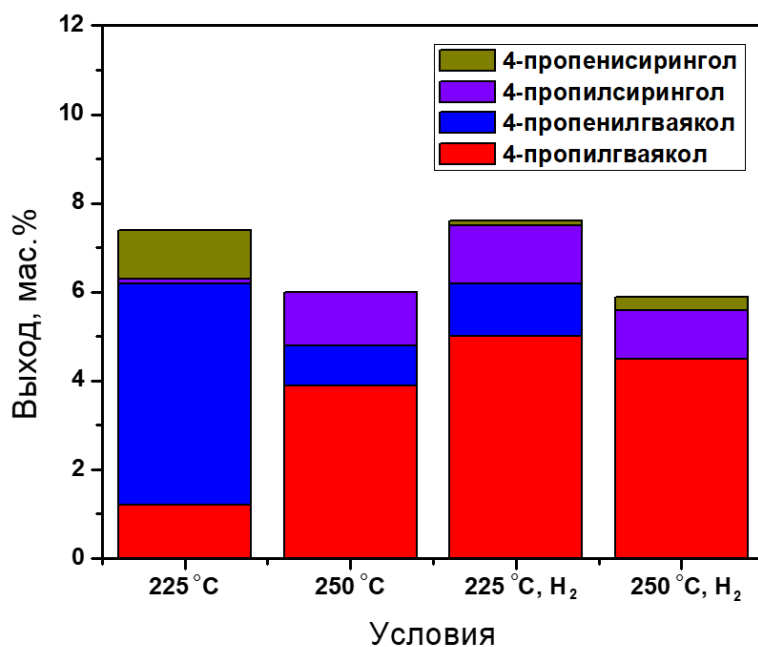


Рисунок 27 – Сравнение содержания основных фенольных компонентов в процессе ВКФ в среде до- и сверхкритического этанола (225 и 250 °С) в отсутствии и в присутствии водорода [161]

Следует отметить, что при 250 °С гидрирование пропенилгваякола сопровождается снижением суммарного содержания пропенил- и пропилпроизводных на 30 % и значительно возрастает выход 4-этилгваякола – и 4-этилсирингола. Это сопоставление указывает на возможность

частичного гидролиза пропильного заместителя в соответствующий этильный в рассматриваемых условиях (Рисунок 28).

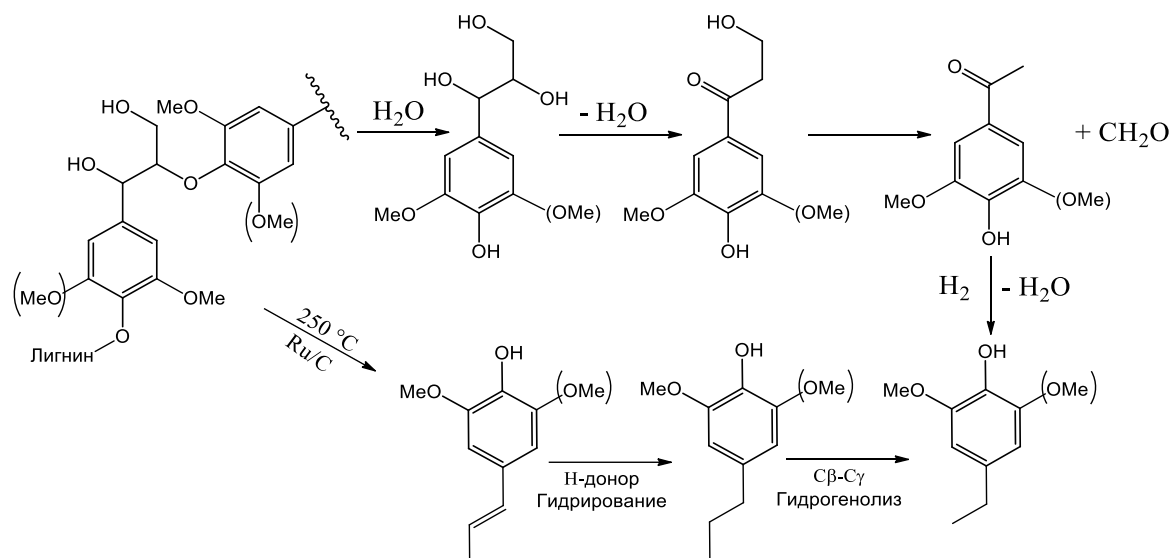


Рисунок 28 – Схема образования этилгваякола и этилсирингола

Сравнение выходов основных мономеров в процессе восстановительного каталитического фракционирования в присутствии водорода (4 МПа) и без него представлено на рисунке 27. Полученные результаты однозначно свидетельствуют, что присутствие в реакционной среде водорода способствует гидрированию пропенилгваякола до пропилгваякола. Это не так однозначно для производных сирингола, т.к. если в докритическом этаноле в присутствии водорода выход пропилсирингола существенно повышается, а выход пропенилсирингола, соответственно, то в сверхкритическом растворителе выход пропенил сирингола, напротив, немного повышается в эксперименте с водородом. Отметим, что суммарный выход метоксифенолов в процессе фракционирования костры льна в отсутствии молекулярного водорода при 250 °С составил 11,7 мас.%, тогда как в присутствии молекулярного водорода выход составил 9,7 мас.%. Подобное наблюдение уменьшения выхода мономеров в присутствии внешнего водорода описано в работе [329]. Установлено, что растворитель легче вступает во взаимодействие с активными каталитическими центрами с образованием активных форм водорода, чем газообразный H_2 . Массоперенос водорода из газовой фазы в жидкость, а затем из жидкости к твердому катализатору лимитирует реакцию с газообразным восстановителем при высокой температуре [329, 333].

4.3 Восстановительное каталитическое фракционирование древесины ели

С точки зрения экономической эффективности необходимо проводить процесс ВКФ в таких условиях, чтобы обеспечивать высокий уровень извлечения лигнина и гемицеллюлоз из древесной биомассы, их деполимеризацию, а также минимизировать потери целлюлозы. Целью работ, описанных в данном разделе, являлся поиск компромисса между высокими выходами жидких продуктов, обогащенных фенольными мономерами и полиолами, а также твердого продукта, содержащего целлюлозу.

4.3.1 Состав и выходы продуктов ВКФ древесины ели в присутствии Ru/C катализаторов

При некаталитическом гидрировании древесины ели в среде этанола при температуре 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.% (Таблица 13).

Водная фаза 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 углеводный продукт, содержит 59,4 мас.% целлюлозы, 24,4 мас.% лигнина и 16,2 мас.% гемицеллюлоз (Таблица 13).

В присутствии катализатора 3RS450, по сравнению с некаталитическим экспериментом, выход жидкой фракции 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 13).

Таблица 13 – Результаты ВКФ древесины ели при 225 °С, 3 ч, в присутствии серии Ru катализаторов

Кат.	Выход продуктов, мас.%					Состав твёрдого продукта, мас.%		
	Тверд.	Жид.	Газ.	Фенол. мономеры 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 – неокисленный носитель;

⁴ – размер гранул 1,0-1,6 мм.

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 $\mu\text{м}$). Для гранулированных катализаторов выход мономеров и полиолов в 1,5-2 раза ниже по сравнению с порошковыми, что вероятно связано с диффузионными ограничениями, часто проявляющимися в жидкофазных процессах.

Максимальное содержание фенольных мономеров в жидких продуктах (30,0 мас.%) достигнуто при использовании катализатора 3RS400, а полиолов (18,6 мас.%) в случае катализатора 3RS450. В составе фенольных продуктов некаталитического гидрирования древесины ели преобладает 4-пропенилгваякол (Рисунок 29 – А). 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 29 – А).

Выход гликолей при некаталитическом гидрировании древесины не превышает 3,5 мас.% (Рисунок 29 – Б). В жидких продуктах каталитического гидрирования резко (в 5,3 раза) увеличивается выход гликолей, преимущественно этиленгликоля и пропиленгликоля (Рисунок 29 – Б).

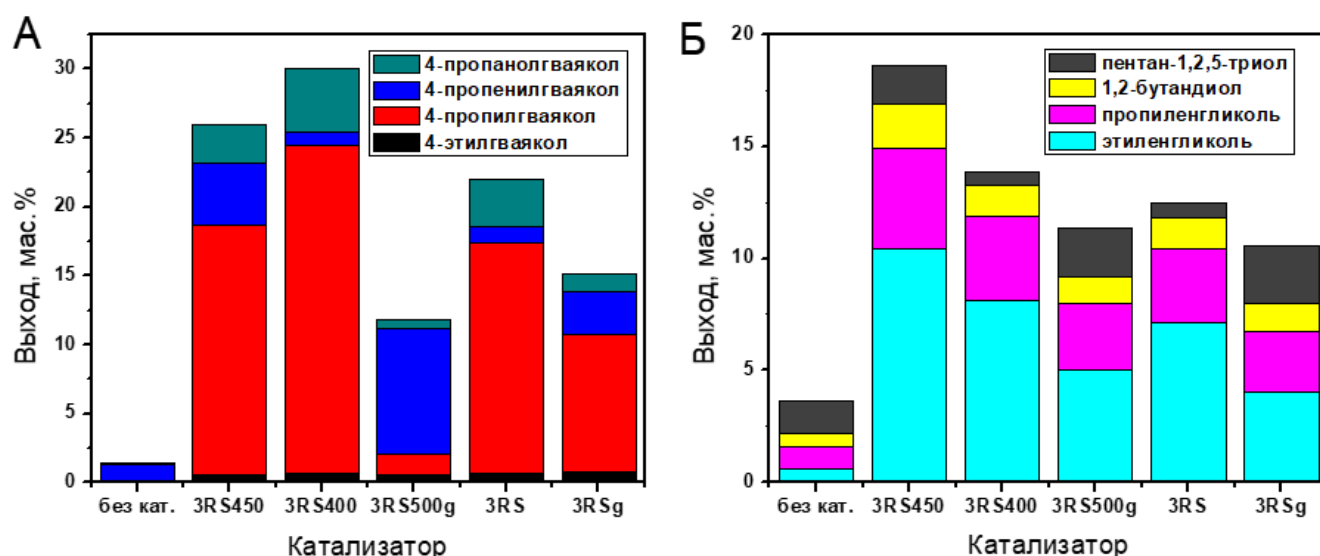


Рисунок 29 – Выход мономеров из лигнина (А) и полиолов из полисахаридов (Б) в присутствии Ru-катализаторов

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 в активности наблюдается

существенное различие, можно сделать вывод, что кислотность оказывает основополагающее влияние на процесс ВКФ (Рисунок 30).

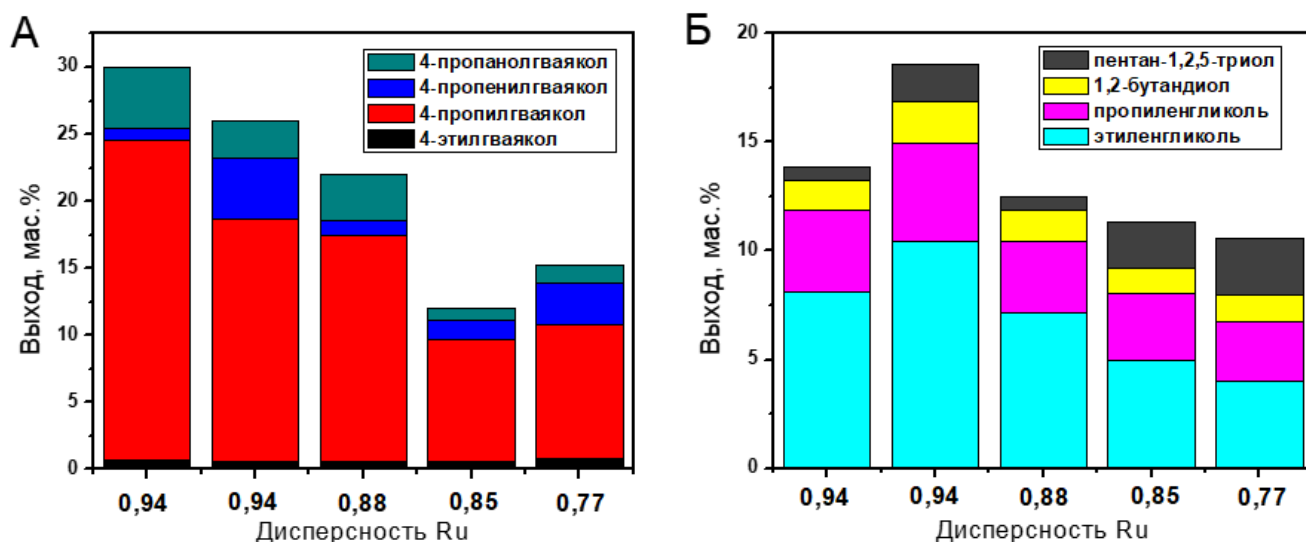


Рисунок 30 – Влияние дисперсности Ru на выход мономеров из лигнина (А) и полиолов из полисахаридов (Б)

Выход метоксифенолов снижен в присутствии наиболее кислых катализаторов 3RS450 и 3RS500g по сравнению с менее кислыми (3RS400 и 3RSg). Поскольку бифункциональный катализатор способен как разрывать внутримономерные связи за счёт наличия кислотных центров, так и стабилизировать образующиеся промежуточные продукты за счёт гидрирования на металлических центрах, можно предположить, что в присутствии катализаторов, с более выраженными кислотными свойствами, кислотнокатализируемые процессы гидролиза и реконденсации, образующихся активных интермедиатов протекают быстрее, чем процессы гидрирования и стабилизации. При фракционировании костры льна (см п.п. 4.1-4.2) подобного не наблюдалось, что, очевидно, большей инертностью субстрата по отношению к процессам гидролиза.

Результаты элементного анализа жидких продуктов гидрирования древесины ели указывают на интенсификацию реакций деоксигенации в присутствии рутениевых катализаторов (Таблица 13). Жидкие продукты гидрирования древесины ели при 225 °C содержат меньше кислорода, но больше водорода и углерода по сравнению с исходной древесиной, что указывает на протекание реакции деоксигенации. Минимальное содержание кислорода и максимальное углерода наблюдается в жидких продуктах гидрирования древесины в присутствии катализаторов 3RS400 и 3RS450.

Согласно диаграмме Ван Кревелена атомное отношение О/С жидких продуктов некаталитического и каталитического гидрирования древесины ели значительно ниже, чем в исходной древесине. Наиболее значительное снижение отношения О/С наблюдалось на катализаторе RS400, а максимальное отношение Н/С в жидких продуктах на 3RS450.

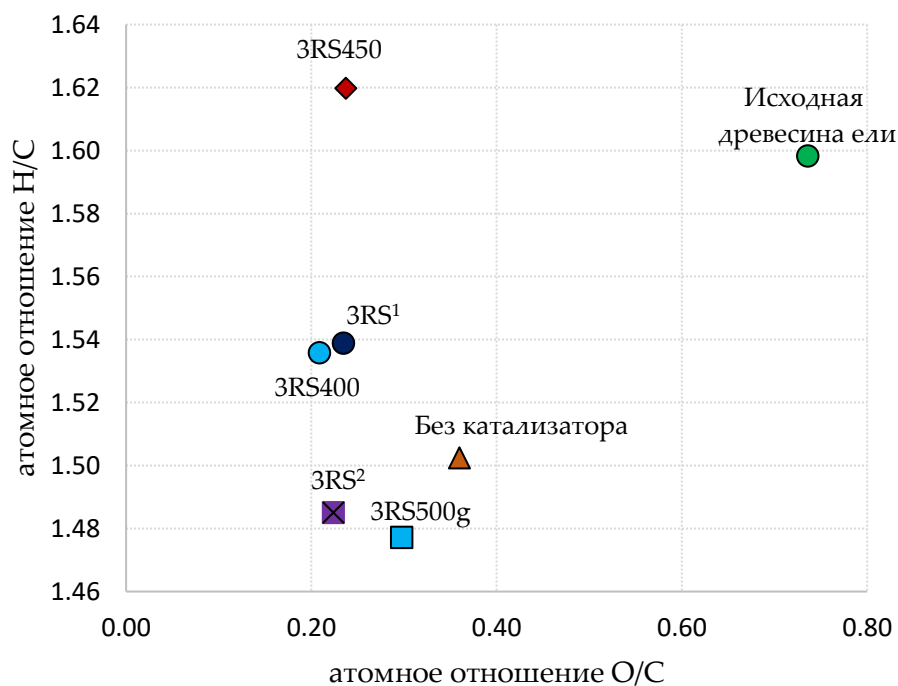


Рисунок 31 – Диаграмма Ван Кревелена для жидких продуктов ВКФ древесины ели при 225 °С, 3 ч. в присутствии серии катализаторов Ru/C (1 – исходный (неокисленный) носитель; 2 – размер гранул 1,0-1,6 мм)

В составе газообразных продуктов некаталитического гидрирования присутствуют оксиды углерода (4,4 мас, %) и следы метана (менее 0,1 мас.%). Рутениевые катализаторы существенно увеличивают содержание метана в газообразных продуктах (до 4,5 мас.%). Известно, что рутений катализирует превращение CO₂ в метан. Обычный диапазон температур реакции составляет от 200 до 450 °С в зависимости от катализатора, носителя и условий реакции. Следовательно, разумно предположить такие маршруты и в нашем случае. Однако основным путем образования метана является каталитический гидрокрекинг алифатических структурных фрагментов лигнина [161].

4.3.2 Влияние содержания рутения на выход и состав продуктов ВКФ древесины ели

В процессе гидрирования древесины ели при температуре 225 °С сопоставлены свойства катализаторов Ru/C, содержащих 1 % Ru и 3 % Ru (Таблица 14).

Таблица 14 – Эффект содержания Ru на состав и выход продуктов ВКФ древесины ели

Катализатор	Выход продуктов, мас.%					Состав твёрдого продукта, мас.%		
	Тверд.	Жидк.	Газ.	Фен.мономеры ¹	Полиолы ²	Гемицел.	Лигнин	Целл.
-	67,7	23,8	4,4	1,5	3,5	16,2	24,4	59,4
1RS450	60,0	28,7	9,1	23,1	14,2	10,2	9,3	80,5
3RS450	49,5	36,0	10,6	26,0	18,6	7,0	8,6	84,4

¹ – Выход в пересчете на лигнин, содержащийся в древесине; ² – выход в пересчете на содержащиеся в древесине полисахариды.

Использование в процессе гидрирования древесины ели катализатора, содержащего 1 мас.% Ru, приводит к увеличению содержания мономерных фенольных соединений в 15 раз (Рисунок 32 – А) и в 4 раза содержания полиолов, по сравнению с некаталитическим гидрированием (Рисунок 32 – Б). При этом в составе полиолов возрастает содержание этиленгликоля и пропиленгликоля, но уменьшается содержание пентан-1,2,5-триола (Рисунок 32 – Б). 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 14).

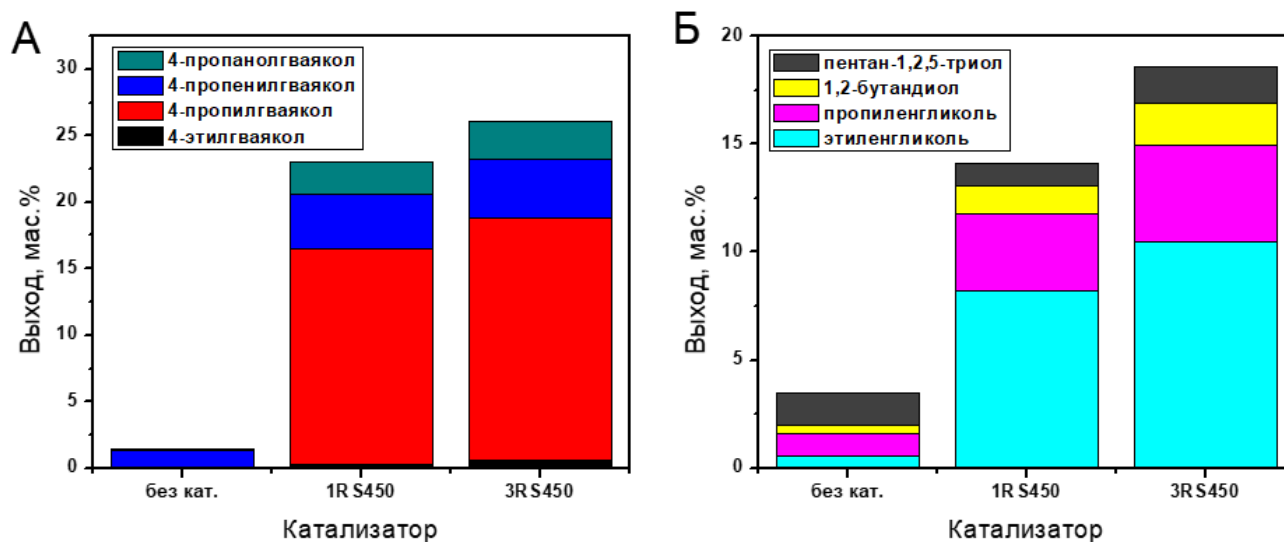


Рисунок 32 – Влияние содержания Ru на выход фенольных мономеров (А) и полиолов (Б) ВКФ древесины ели при 225 °С, 3 ч

Влияние содержания металла в катализаторе Ru/C на молекулярно-массовое распределение (ММР) жидких продуктов ВКР древесины ели при 225 °С в течение 3 ч исследовано методом ГПХ (Рисунок 33).

Среди жидких продуктов некаталитического гидрирования древесины ели присутствуют фракции органосольвентного лигнина ($MM = 1000-10000$ г моль⁻¹) и продукты, преимущественно димеры, его частичной деполимеризации. При использовании катализаторов профиль кривой ММР жидких продуктов существенно изменяется, что указывает на изменение их состава. Кривые ММР жидких продуктов ВКФ содержат интенсивный пик при $MM \sim 150$ г/моль, соответствующий мономерным соединениям. Увеличение количества рутения в катализаторе Ru/C до 3 мас.% приводит к уменьшению содержания олигомеров с 2-4 звеньями ($MM \sim 400-600$ г/моль) и увеличению содержания мономера соединений в жидких продуктах (Рисунок 33, Таблица 15).

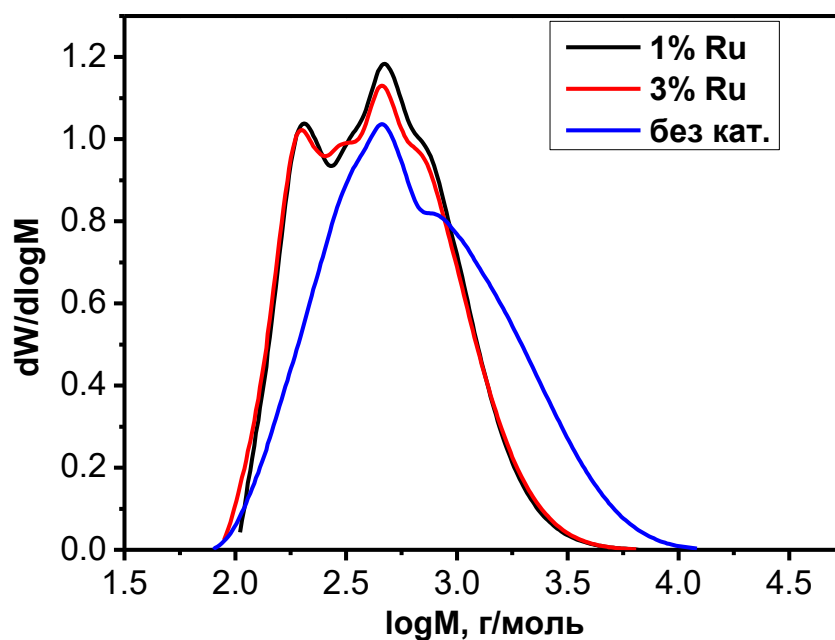


Рисунок 33 – Влияние содержания Ru на молекулярно-массовое распределение продуктов ВКФ древесины ели при 225 °С, 3 ч

Таблица 15 – Влияние содержания Ru на молекулярно-массовое распределение продуктов ВКФ древесины если при 225 °С, 3 ч

Катализатор	M_n^1 , г/моль	M_w^2 , г/моль	PD ^c
-	458	1001	2,186
3RS450	337	578	1,715
1RS450	351	580	1,652

¹ – Среднечисленная молекулярная масса; ² – средневесовая молекулярная масса; ^c полидисперсность M_w/M_n

При увеличении содержания в катализаторе Ru с 1 мас.% до 3 мас.% выход газов возрастает не значительно, но в их составе заметно увеличивается содержание метана (Рисунок 34).

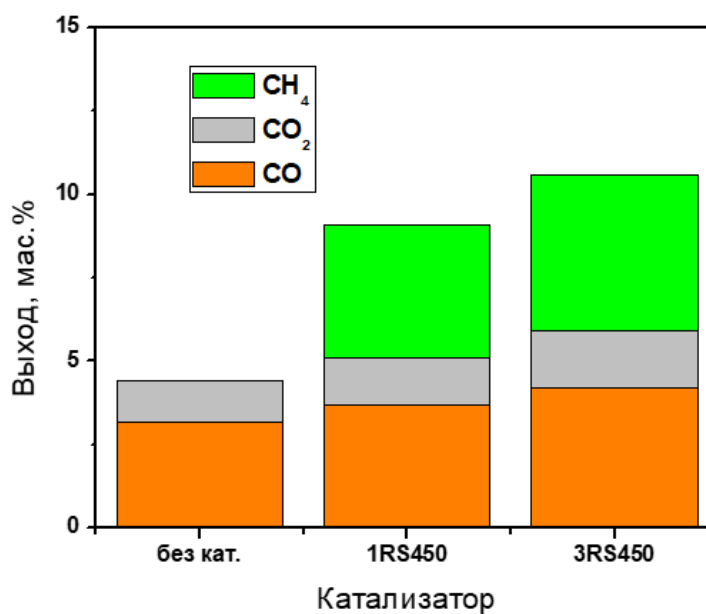


Рисунок 34 – Влияние содержания Ru на выход и состав газообразных продуктов ВКФ древесины если при 225 °С, 3 ч

4.3.3 Влияние температуры на выход и состав продуктов ВКФ в присутствии катализатора 3RS450

Для исследования был выбран наиболее эффективный с точки зрения интенсификации реакций деоксигенирования катализатор 3RS450 (см. п.п. 4.3.1-4.3.2) (Таблица 16).

Установлено, что с увеличением температуры процесса с 200 до 225 °С выход жидких продуктов в присутствии катализатора 3RS450 возрастает с 19,6 до 36,0 мас.%. Дальнейшее увеличение температуры до 250 °С приводит к снижению их выхода до 32,0 мас.%, при одновременном увеличении содержания в них фенольных мономеров и полиолов. Повышение температуры процесса с 200 до 250 °С также приводит к снижению выхода твердого продукта с 69,0 до 41,0 мас.% (Таблица 16).

Таблица 16 – Влияние температуры на выход и состав продуктов ВКФ в присутствии катализатора 3RS450 (3 ч.)

Температуры, °С	Выход продуктов, мас.%					Состав твёрдого продукта, мас.%		
	Тверд.	Жидк.	Газ.	Фен.мономеры ¹	Полиолы ²	Гемицел.	Лигнин	Целл.
200	69,0	19,6	6,7	15,6	10,2	18,6	14,5	56,7
225	49,5	36,0	10,6	26,0	18,6	7,0	8,6	84,4
250	41,0	32,0	18,1	35,0	19,1	4,4	5,2	90,4

¹ – Выход в пересчете на лигнин, содержащийся в древесине; ² – выход в пересчете на содержащиеся в древесине полисахариды.

В твердом продукте гидрирования древесины содержание целлюлозы возрастает от 56,7 до 90,4 мас.%, а содержание лигнина и гемицеллюлоз снижается от 14,5 и 18,6 до 5,2 и 4,4 мас.% соответственно, с ростом температуры процесса от 200 до 250 °С (Таблица 16). При этом также увеличивается содержание фенольных мономеров в жидких продуктах от 15,6 до 35 мас.% (Рисунок 35 – А). В составе мономерных соединений наблюдалось увеличение содержания 4-этилгваякола (1), 4-пропилгваякола (2) и 4-пропенилгваякола (3) и снижение содержания 4-пропанолгваякола (4) с ростом температуры гидрирования от 200 до 250 °С. Можно предположить, что при повышении температуры процесса гидрирования происходит трансформация 4-пропанолгваякола в 4-пропилгваякол в результате удаления γ-ОН группы [326].

Наиболее заметное увеличение выхода полиольных продуктов наблюдается с ростом температуры гидрирования от 200 до 225 °С (от 10,2 до 18,6 мас.%) и ее дальнейшее повышение до 250 °С не приводит к существенному изменению их выхода (Рисунок 35 – Б).

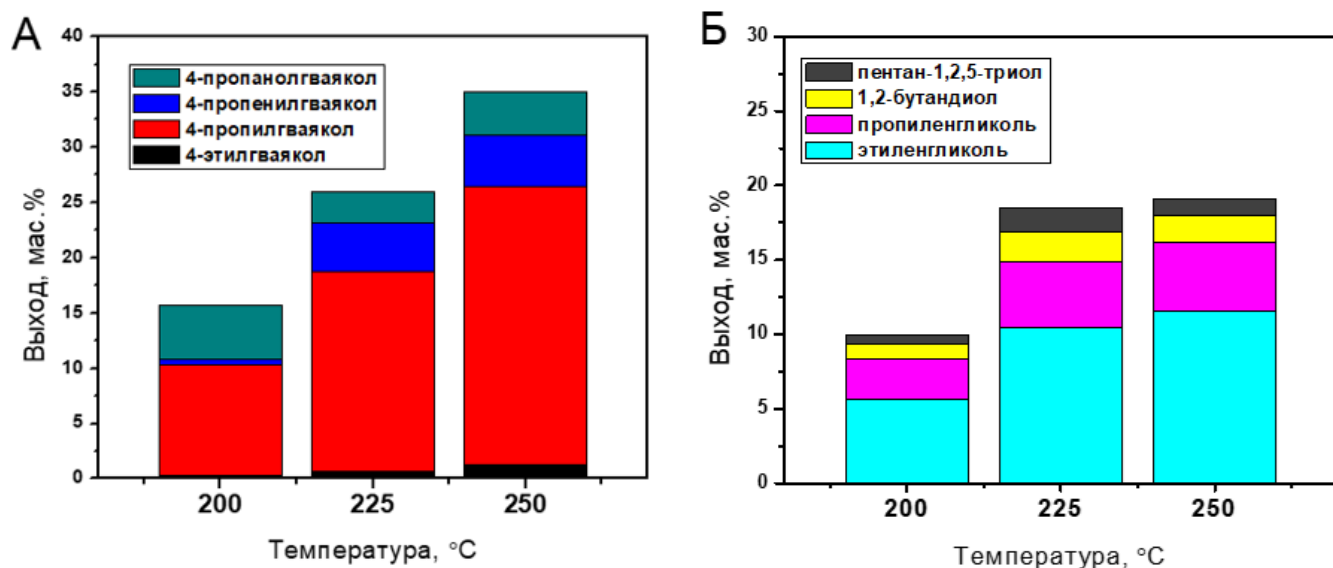


Рисунок 35 – Влияние температуры ВКФ древесины ели на выход фенольных мономеров (А) и полиолов (Б)

По данным гель-проникающей хроматографии, увеличение температуры процесса гидрирования древесины с 200 до 250 °C способствует снижению среднemasовой молекулярной массы жидких продуктов (M_w) от 578 г/моль до 502 г/моль и росту их полидисперсности (PD) от 1,614 до 1,715 (Таблица 17). С ростом температуры гидрирования на кривых ММР жидких продуктов наблюдался постепенный рост интенсивности в области, относящейся к мономерным соединениям с ММ около 150 г/моль, а также заметное уменьшение плеча кривой, относящегося к олигомерным фрагментам деполимеризации лигнина. Однако при температуре 250 °C возрастает вклад реакций реполимеризации, о чем свидетельствует снижение на кривой ММР жидких продуктов интенсивности пика, относящегося к мономерам и возрастанием интенсивности в области димеров с ММ 350-400 г/моль. При этом также происходит увеличение значения полидисперсности жидких продуктов с ростом температуры (Таблица 17, Рисунок 36).

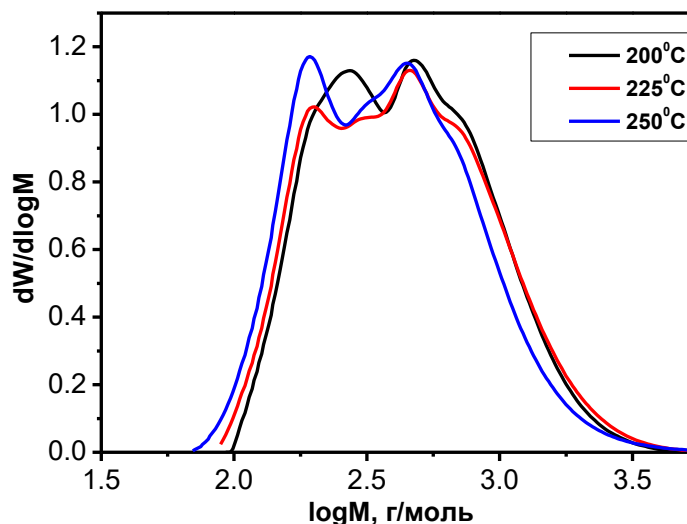


Рисунок 36 – Влияние температуры на молекулярно-массовое распределение жидких продуктов ВКФ древесины ели в присутствии 3RS450

Таблица 17 – Влияние температуры на молекулярно-массовые характеристики жидких продуктов ВКФ древесины ели

Температура, °C	M_n ¹ , г/моль	M_w ² , г/моль	PD ³
200	350	565	1,614
225	337	578	1,715
250	299	502	1,679

¹ – Среднечисленная молекулярная масса; ² – средневесовая молекулярная масса; ³ – полидисперсность M_w/M_n .

4.3.4 Влияние продолжительности процесса на состав и выход продуктов ВКФ древесины ели

Исследовано влияние продолжительности гидрирования древесины ели при температуре 225 °C на выход продуктов в присутствии катализатора 3RS450. Обнаружено, что увеличение продолжительности процесса от 3,0 до 4,5-6,0 ч приводит к снижению выхода жидких и твердых продуктов от 36,0 до 29,0 мас.% и от 49,5 до 46,0 мас.% соответственно, и к увеличению выхода газообразных продуктов от 10,6 до 14,3 мас.%. С ростом продолжительности гидрирования в составе твердого продукта снижается содержание лигнина и гемицеллюлоз от 8,6 до 6,8 мас.% и от 7,0 до 6,0 мас.%, соответственно, и увеличивается содержание целлюлозы от 84,4 до 87,2 мас.% (Таблица 18).

Таблица 18 – Влияние продолжительности процесса на выход и состав продуктов ВКФ в присутствии катализатора 3RS450, при 225 °С

Время реакции, ч.	Выход продуктов, мас. %					Состав твёрдого продукта, мас. %		
	Тверд.	Жидк.	Газ.	Фен. мономеры ¹	Полиолы ²	Гемицел.	Лигнин	Целл.
3.0	49,5	36,0	10,6	26,0	18,6	7,0	8,6	84,4
4.5	48,2	31,0	11,7	22,6	15,5	6,2	7,6	86,2
6.0	46,0	28,8	14,3	21,4	13,6	6,0	6,8	87,2

¹ – Выход в пересчете на лигнин, содержащийся в древесине; ² – выход в пересчете на содержащиеся в древесине полисахариды.

Увеличение продолжительности процесса гидрирования древесины ели от 3,0 до 4,5-6,0 приводит к снижению содержания мономерных метоксифенолов в жидких продуктах от 26,0 до 21,4 мас. % соответственно, вероятно вследствие возрастания вклада реакций конденсации мономерных соединений (Рисунок 37 – А).

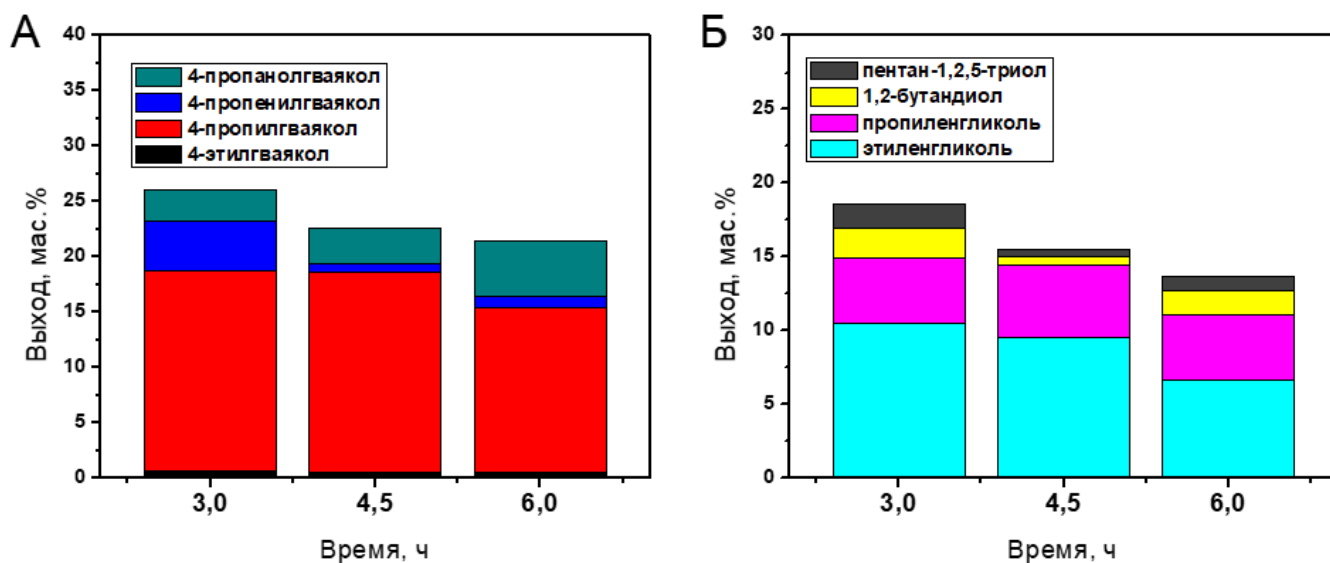


Рисунок 37 – Влияние продолжительности процесса ВКФ древесины ели в присутствии 3RS450, при 225 °С на выход фенольных мономеров (А) и полиолов (Б)

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 37 – Б). Повышение выхода газообразных продуктов, при увеличении продолжительности процесса гидрирования древесины ели можно объяснить возрастанием вклада реакции гидрокрекинга гемицеллюлоз с образованием СО и метана [321] (Рисунок 38).

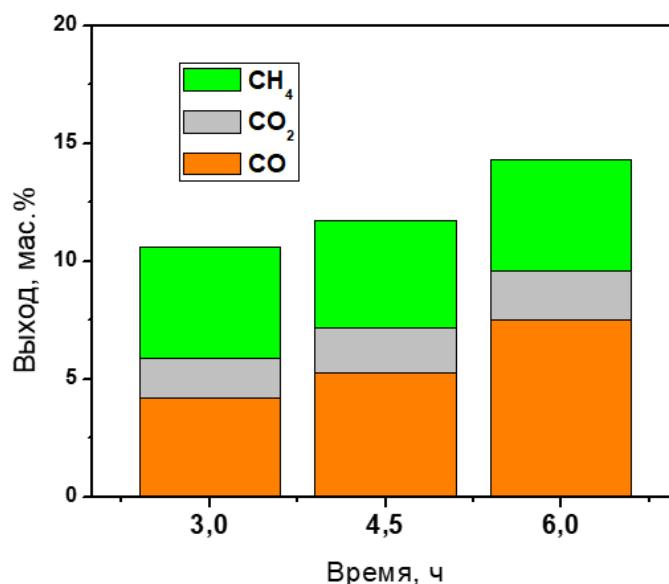


Рисунок 38 – Влияние продолжительности процесса ВКФ древесины ели на выход и состав газообразных продуктов

По данным ГПХ, с ростом продолжительности гидрирования древесины на кривой ММР жидких продуктов наблюдается сужение высокомолекулярного плеча, обусловленное уменьшением среднемассовой молекулярной массы продуктов (M_w) с 578 г/моль до 526 г/моль и полидисперсности (PD) от 1,715 до 1,623. При этом также снижается интенсивность пиков, соответствующих моно- и ди-мерным продуктам превращения лигнина, что свидетельствует об уменьшении их выхода (Рисунок 39, Таблица 19).

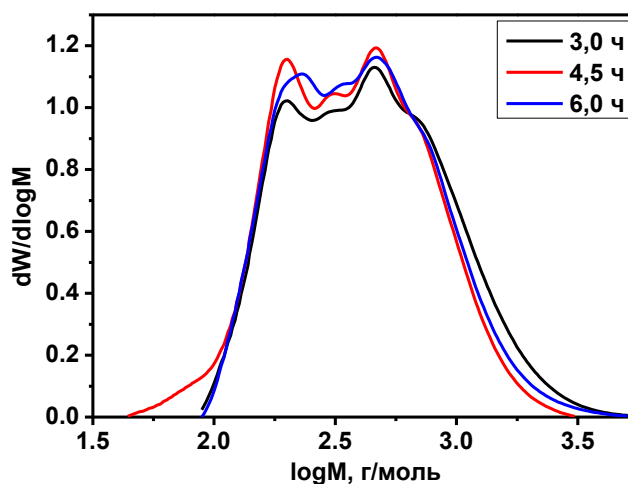


Рисунок 39 – Влияние продолжительности процесса на молекулярно-массовое распределение жидких продуктов ВКФ древесины ели в присутствии 3RS450, при 225 °С

Таблица 19 – Влияние продолжительности процесса на молекулярно-массовое распределение жидких продуктов ВКФ древесины ели в присутствии 3RS450, при 225 °С

Время процесса, ч	M_n^1 , г/моль	M_w^2 , г/моль	PD ^В
3,0	337	578	1,715
4,5	329	545	1,626
6,0	324	526	1,623

¹ – Среднечисленная молекулярная масса; ² – средневесовая молекулярная масса; ^В – полидисперсность M_w/M_n .

4.3.6 Влияние кислотности катализатора на выход и состав продуктов ВКФ древесины ели

Установлено влияние различных параметров процесса каталитического гидрирования древесины ели таких как: температура, продолжительность, состав, кислотность, дисперсность рутения и размер частиц катализатора на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов. Содержание в жидких продуктах мономерных фенолов и полиолов увеличивается с ростом температуры гидрирования, а увеличение продолжительности процесса более 3 часов приводит к снижению их выхода. Таким образом наибольший выход фенольных мономеров и полиолов получен при температуре 250 °С и продолжительности процесса 3 ч. Выходы фенольных мономеров и полиолов, увеличиваются с ростом содержания и дисперсности рутения в катализаторе, с увеличением кислотности и с уменьшением размера гранул катализатора.

Однако интересно сравнить состав продуктов процесса на катализаторах, содержащих одинаковое количество рутения, закрепленного на гранулах одинакового размера и в одинаковых условиях реакции. Для этого использовали ряд катализаторов: 3RS, 3RS400, 3RS450. Процесс проводили при 225 °С, 3 часа.

Кислотные свойства рутениевых катализаторов варьировались путем окисления носителя – Сибунита при температурах 400 и 450 °С. Значения $pH_{ТНЗ}$ катализаторов, определенных по точке нулевого заряда (Таблица 20) изменялись от 6,89 до 8,01. В присутствии бифункциональных катализаторов 3RS450 и 3RS400 со значениями pH 7,12 и 6,89 достигается наибольший выход жидких продуктов (36,0 и 32,5 мас.%), снижается содержание твердого продукта от 57,4 до 54,3-49,5 мас.% соответственно. При этом заметно снижается содержание лигнина и гемицеллюлоз в твердом продукте и возрастает содержание целлюлозы, в отличие от катализатора RS (на исходном, неокисленном УМ), имеющим слабощелочные свойства (pH 8,01) (Таблица 20).

Таблица 20 – Влияние $pH_{ТНЗ}$ катализаторов на состав и выход продуктов ВКФ древесины ели, при 225 °С, 3 ч

Кат.	$pH_{ТНЗ}$	Выход продуктов, мас. %					Состав твёрдого продукта, мас. %		
		Тверд.	Жидк.	Газ.	Фен. мономеры ²	Полиолы ³	Гемицел.	Лигнин	Целл.
3RS450	6,89	49,5	36,0	10,6	26,0	18,6	7,0	8,6	84,4
3RS400	7,12	54,3	32,5	9,0	30,0	13,9	14,8	7,6	77,6
3RS ¹	8,01	57,4	30,0	9,0	22,0	12,5	14,1	9,8	76,1

¹ – Оригинальный (неокисленный носитель); ² – Выход в пересчете на лигнин, содержащийся в древесине; ³ – выход в пересчете на содержащиеся в древесине полисахариды.

На выходы фенольных мономеров и полиолов (Рисунок 40) существенно влияет кислотность катализатора. При окислении углеродного носителя при 400 °С с соответствующим снижением $pH_{ТНЗ}$ до 7,12 выход мономерных фенольных соединений увеличивается с 22,0 до 30,0 мас.%. Окисление при более высокой температуре (450 °С) приводит к снижению $pH_{ТНЗ}$ до 6,89 и уменьшению выхода этих соединений до 26,0 мас.%. Выход полиолов увеличивается с уменьшением $pH_{ТНЗ}$ катализатора и достигает 18,6 мас.% в присутствии наиболее кислого катализатора 3RS450 ($pH_{ТНЗ}$ = 6,89). Повышение выхода полиолов, по всей видимости, обуславливает повышение эффективности гидролиза гликозидной связи в гемицеллюлозах и/или аморфной целлюлозе при повышении кислотности катализатора. [334] (Таблица 20).

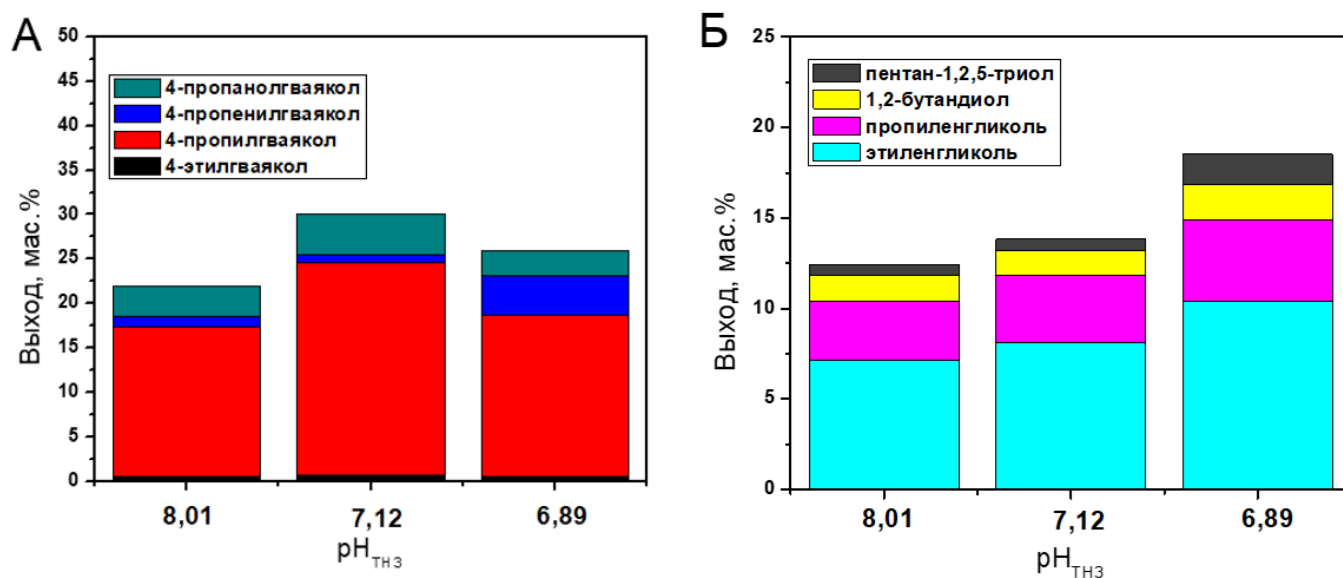


Рисунок 40 – Влияние $pH_{ТНЗ}$ катализаторов на выход фенольных мономеров (А) и полиолов (Б) процесса ВКФ древесины ели

4.3.7 Физико-химические исследования твердого остатка процесса ВКФ древесины ели

Структуру твердых продуктов гидрирования древесины ели исследовали методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РФА). ИК-спектры исходной древесины и твердых продуктов ее гидрогенизации представлены на (Рисунок 41). ИК-спектр исходной древесины ели представляет собой сумму полос поглощения ее основных структурных компонентов и включает полосы, характерные для связей между целлюлозой, лигнином, и макромолекулы гемицеллюлозы (Рисунок 41) [335]. Полоса поглощения при 1737 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ в мономере эфиров урсеновой кислоты гемицеллюлоз [336]. В твердых продуктах ВКФ практически исчезает полоса 1737 см^{-1} . Полосы поглощения 1606 и 1510 см^{-1} в ИК-спектрах древесины ели и твердых продуктов ВКФ соответствуют скелетным колебаниям сингильных и гваяцилароматических колец [337]. Эти менее интенсивные полосы, а также полоса при 1269 см^{-1} (валентное колебание $\text{C}-\text{O}$ гваяцильного звена) [337] в твердых продуктах ВКФ свидетельствуют о снижении содержания лигнина.

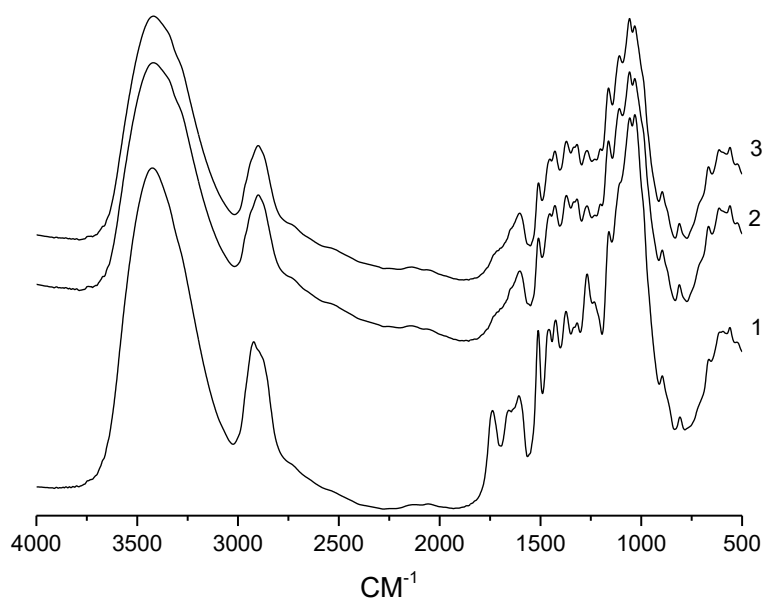


Рисунок 41 – ИК спектры исходной древесины ели (1), твердого продукта ВКФ в присутствии катализатора 3RS450 (2) и твердого продукта ВКФ в присутствии катализатора 3RS400 (3)

Полосы поглощения в области $1500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в метильной и метиленовой группах, связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$, гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы [338].

На (Рисунок 42) представлены рентгенограммы образцов исходной древесины ели и твердых продуктов ее гидрирования.

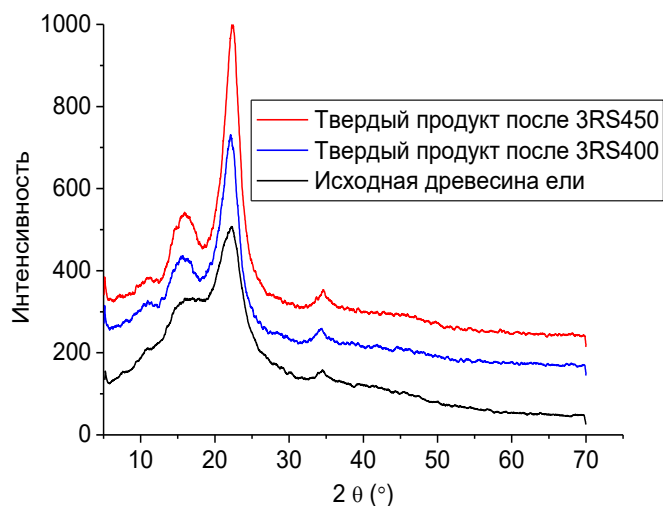


Рисунок 42 – Рентгенограммы исходной древесины ели (1), твердого продукта ВКФ в присутствии катализатора 3RS450 (2) и твердого продукта ВКФ в присутствии катализатора 3RS400 (3)

Рентгенограммы всех исследуемых образцов содержат два интенсивных пика с максимумами при углах 2θ 22,2° и 15,6° (Рисунок 42). Они соответствуют отражениям атомов в плоскости (002) и наложенным отражениям атомов в плоскостях (101) и (101) кристаллической решетки целлюлозы [339]. Выраженный пик при угле дифракции $2\theta \sim 22,2^\circ$ является критерием кристалличности целлюлозы и характеризует долю плотноупакованных молекул целлюлозы [314].

Индекс кристалличности исходной древесины ели равен 0,47. Твердые продукты ВКФ древесины имеют более высокие показатели кристалличности по сравнению с исходной древесиной ели. Это связано с удалением значительной части аморфных полисахаридов при ВКФ древесины (Таблица 21).

Таблица 21 – Индекс кристалличности древесины ели и твердого продукта ВКФ.

Образец	Индекс кристалличности продукта
Древесина ели	0,47
Твердые продукты ВКФ (RS400)	0,71
Твердые продукты ВКФ (RS450)	0,78

Наибольший индекс кристалличности (0,78) характерен для твердого продукта каталитического гидрирования древесины ели на более кислом бифункциональном катализаторе

3RS450. Состав и структура твердого продукта соответствует параметрам коммерческой микрокристаллической целлюлозы с показателем кристалличности 0,75 [340].

4.3.8 Материальный баланс процесса ВКФ древесины ели

На (Рисунок 43) показана диаграмма Сэнки для материального баланса процесса ВКФ древесины ели (в реактор загружено 3 г), рассчитанная для эксперимента на катализаторе 3RS450 (10 мас.% от массы древесины). Исходный образец предварительно обессмоленной древесины ели содержал 1,407 г целлюлозы, 0,869 г лигнина и 0,719 г гемицеллюлозы. ВКФ древесины ели в этаноле при 225 °С в течение 3 ч позволило получить 1,470 г микрокристаллической целлюлозы (49,0 % от массы древесины), 1,049 г жидких продуктов (36,0 % от массы древесины) и 0,318 г газов (10,6 % от массы древесины). После экстракции жидких продуктов дихлорэтаном и водой получено 0,413 г водной фазы, содержащей 0,392 г гликолей (18,6% массы полисахарида в древесине), и 0,636 г дихлорметановой фазы, содержащей 0,233 г фенольных мономеров (26,0% массы лигнина в древесине). вес лигнина в древесине) (Рисунок 43). Суммарная потеря этих веществ при экстракции составила 0,163 г (5,4 % от массы древесины).

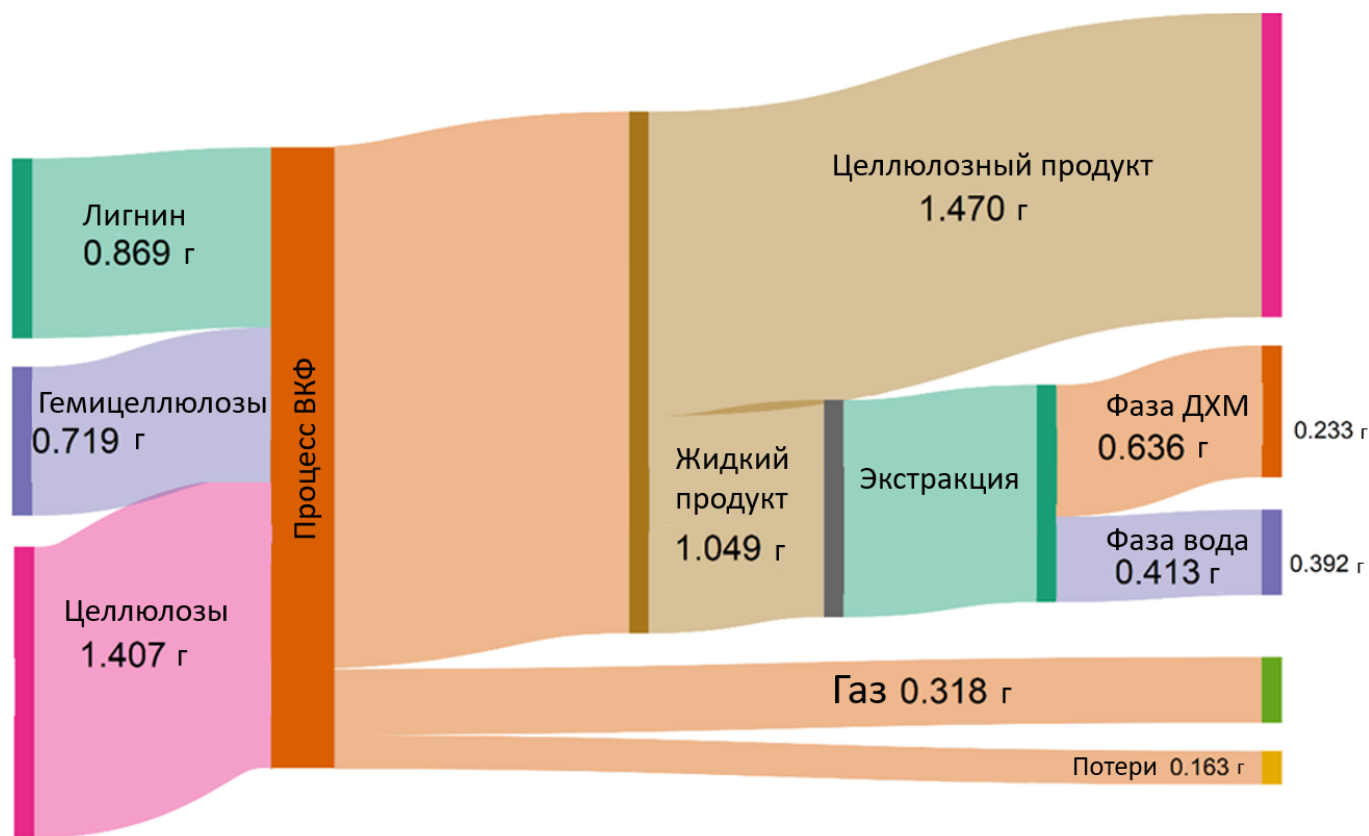


Рисунок 43 – Диаграмма Сэнки для материального баланса ВКФ древесины ели в присутствии катализатора 3RS450

4.4 Заключение

Бифункциональные катализаторы Ru/C на основе мезопористого графитоподобного углеродного материала Сибунит® показали высокую эффективность в процессе восстановительного фракционирования костры льна и древесины ели при температуре 225-250 °C в присутствии молекулярного водорода.

Основными факторам, определяющими активность катализатора в процессе деполимеризации лигнина, являются: присутствие рутения, кислотность и размер гранул. Гранулированные катализаторы, в результате лимитирования процессов диффузии, показали низкие значения выхода мономеров и степени делигнификации.

В присутствии наиболее активного катализатора RS450 при 225 °C происходит значительное увеличение выхода метоксифенолов от 1,1 до 11,7 мас.% и конверсии субстрата от 44,1 до 55,3 мас.% (в расчете на навеску костры). Использование сверхкритического этанола в качестве растворителя привело к снижению выхода метоксифенолов до 9,4 мас.%.

В среде субкритического этанола максимальный выход целлюлозы при степени делигнификации 83,2 % составил 51,8 мас.%. Анализ твердого остатка показал, что в присутствии 3RS450 происходит увеличение содержания целлюлозы (от 68,5 до 79,5 мас.%), а также снижение содержания лигнина (от 27,3 до 15,5 мас.%). В среде сверхкритического этанола удалось достичь степени делигнификации 93,1 %, выход целлюлозы составил 21,7 мас.%.

В отсутствие молекулярного водорода восстановление пропенилгваякола и сирингола в соответствующие пропилзамещённые гваякол и сирингол протекает при более высокой температуре (250 °C), чем в среде водорода (225 °C). Максимальная конверсия (76,8 мас.%), выход жидкого продукта (29,7 мас.%) и мономерных метоксифенолов (9,9 мас.% в расчете на лигнин) достигаются при использовании катализатора в сверхкритических условиях при 250 °C.

Установлено, что образование таких соединений, как гваякол, сирингол происходит без катализатора, а пропилзамещённые производные в основном образуются под действием катализаторов.

Анализ молекулярно-массового распределения жидких продуктов показал, что использование катализатора, а также молекулярного водорода приводят к смещению молекулярно-массового распределения продуктов в сторону низкомолекулярных соединений.

Выявлены закономерности влияния различных параметров процесса (температура, время, содержание и дисперсность рутения, кислотность катализатора, размер частиц катализатора) на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов ВКФ древесины ели. Выход мономерных

фенолов и полиолов в жидкие продукты увеличивается с повышением температуры гидрирования; увеличение времени процесса более 3 ч снижает их выход. Наибольший выход фенольных мономеров и полиолов достигается при температуре процесса 250 °С и времени процесса 3 часа. Выходы фенольных и полиольных мономеров увеличиваются с увеличением содержания и дисперсности рутения в катализаторе, а также с повышением кислотности катализатора.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод: наиболее эффективными катализаторами ВКФ древесины ели, обеспечивающими наибольший выход мономерных фенолов и полиолов, являются бифункциональные катализаторы 3RS400 и 3RS450, содержащие 3 мас.% Ru с дисперсностью 0,94, характеризующиеся высокой кислотностью (рН 7,12 и 6,89 соответственно) и имеющий гранулометрический состав 56–94 мкм.

Результаты данной работы представлены в публикациях [161, 169, 317].

Глава 5. Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона

Рутений выбран в качестве активного металла для проведения описанного в данной главе исследования, т.к. показал наибольшую активность в реакциях прямого гидрирования алифатических карбонильных соединений [30] и максимальную селективность по отношению к ГВЛ среди других металлов платиновой группы [11]. Катализаторы на основе мезопористого графитоподобного носителя Сибунит (S) с размером частиц менее 1 мм, содержащие 3% рутения, проявили хорошие каталитические свойства в ряде окислительных [307] и восстановительных процессов [161] в водных и водно-спиртовых средах. Носитель, в указанных работах, предварительно окисляли влажным воздухом при температуре 400 или 450°C для формирования на поверхности носителя кислотных групп различной природы [307, 315]. Такая обработка приводит к более прочному связыванию Ru с носителем, уменьшению размера металлических наночастиц и, следовательно, увеличению их дисперсности. Кроме того, наличие кислотных центров на поверхности катализатора может вносить изменения в маршрут каталитического процесса гидрирования ЛК в ГВЛ в соответствии предлагаемой рядом работ [30, 242] схемой данного процесса (Рисунок 44).

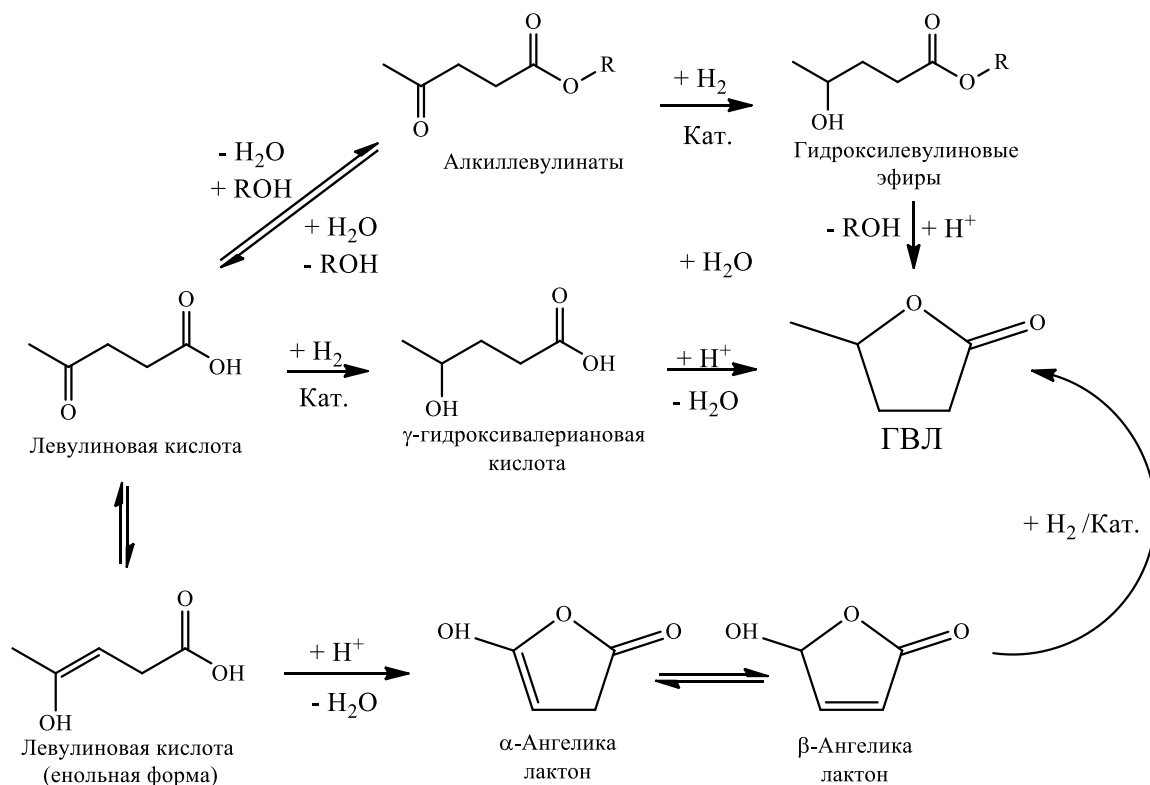


Рисунок 44 – Схема реакционных маршрутов процесса гидрирования левулиной кислоты до ГВЛ

Условия реакции играют ключевую роль, оказывая влияние, как на скорость реакции, так и на селективность процесса. В большинстве исследований, процесс гидрирования ЛК до ГВЛ проводят в диапазоне температур 130-200 °С и при давлении водорода 0,5-4,5 МПа. [144, 215, 235, 266, 279]. Время реакции достигает до 24-40 часов [6, 215]. Более жесткие условия реакции могут привести к последующему гидрированию ГВЛ до 2-метилтетрагидрофурана и 1,4-пентандиола [11, 215, 279], исходя из этого рекомендуется снижать давление водорода до 1,0–1,2 МПа, при сохранении довольно высокой температуры процесса 160-200 °С. Полученные катализаторы были испытаны при одинаковых (модельных) условиях проведения реакции (160 °С, 1,2 МПа)

5.1 Влияние растворителя на процесс

С целью изучения влияния растворителя на процесс прямого гидрирования ЛК до ГВЛ была проведена серия экспериментов, в качестве катализатора был выбран образец с 3% содержанием рутения на исходном, неокисленном носителе (№2, Таблица 1). Использование изопропанола, в качестве растворителя, позволило получить выход ГВЛ вплоть до 98 мол.%, при полной конверсии субстрата. Конверсия ЛК и селективность катализатора по отношению к ГВЛ были 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.%, в результате чего, полученный выход ГВЛ составил всего 44 мол.%, при использовании воды в качестве растворителя удалось получить выход ГВЛ вплоть до 92 мол.% (Таблица 22). Высокий выход ГВЛ в изопропанол (>98 мол.%) можно объяснить более высокой растворимостью водорода по сравнению с этанолом (при 20°C, 101,325 кПа H_2 мольные доли составляют $2,26 \cdot 10^{-4}$ и $2,00 \cdot 10^{-4}$, соответственно [341]) и лучшими водороднодонорными свойствами изопропилового спирта, по сравнению с другими растворителями [27]. Высокий выход ГВЛ в воде (92 мол.%) более подробно будет рассмотрен в разделе «Исследование кинетики реакции».

Таблица 22 – Влияние растворителя на процесс прямого гидрирования ЛК до ГВЛ¹

№	Растворитель	$\chi_{\text{ЛК}}^2$, мол.%	$S_{\text{ГВЛ}}^2$, %	$Y_{\text{ГВЛ}}^2$, мол.%
1	i-PrOH	100	98	98
2 ³		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 проведения процесса: 2,5 г ЛК, 0,125 г кат.(3RS), 1,2 мПа H₂, 160°C, 195 мин; ² – Каталитические характеристики: $\chi_{\text{ЛК}}$ – конверсия леволиновой кислоты, $S_{\text{ГВЛ}}$ – селективность по ГВЛ, $Y_{\text{ГВЛ}}$ – выход ГВЛ; ³ – Фракционный состав: 1,0-1,6 мм (гранулы).

5.2 Исследование кинетики реакции

Исследование кинетики реакции показало (Рисунок 45), что при использовании воды в качестве растворителя максимальный выход ГВЛ (92 мол.%) удалось получить уже на 45 минутах, тогда как в изопропанолe максимальных выход (92 мол.%) был достигнут только на 105 минутах, хотя максимальная конверсия ЛК, в изопропанолe, была достигнута быстрее чем в воде (на 15 и 75 минут, соответственно). Данное явление можно объяснить несколькими факторами: вода, в качестве растворителя, оказывает промотирующее действие на процесс гидрирования, при использовании рутениевого катализатора [144, 342, 343], а также позволяет избежать появления эфиров (использование спиртов в качестве растворителя) в качестве нежелательных побочных продуктов образование которых снижает скорость образования ГВЛ [144, 215, 266, 267]. Промотирующий эффект воды состоит в следующем; с одной стороны, соадсорбированные молекулы воды, взаимодействуя с адсорбированными молекулами кислоты, способны понижать энергию активации процесса гидрирования карбонильной группы [27], с другой стороны, молекулы воды, адсорбированные на поверхности рутения, способны поляризоваться и претерпевать диссоциацию, что приводит к формированию поверхностных Ru-OH групп и ионов H⁺, которые участвуют в протонировании карбонильной группы [28].

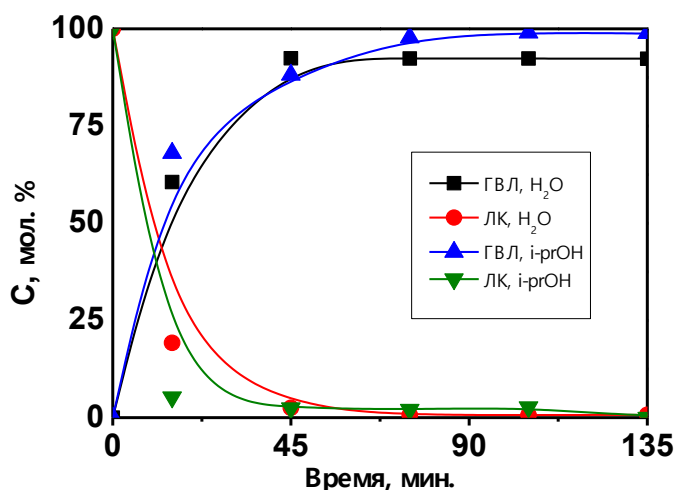


Рисунок 45 – Сравнение кинетики процесса прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в воде и изопропаноле; Условия проведения процесса: 2,5 г ЛК, 0,125 г кат.(3RS), растворитель 50 мл 160°C

Исследование влияния фракционного состава на кинетику реакции показало однозначное преимущество порошкового катализатора (фракция 56 – 94 мкм) над гранулированным (фракция 1-1.5 мм). При использовании гранулированного катализатора во временных рамках процесса (195 мин) наблюдается снижение как выхода ГВЛ (с 92 до 89 мол.% для катализаторов 3RS, 3RSg; с 83 до 78 мол.% для катализаторов 3RS450, 3RS500g) (Таблица 23), так и скорости реакции; для порошковых катализаторов максимальный выход достигается уже на 45 минутах, тогда как для гранулированных катализаторов выход кинетических кривых образования ГВЛ на плато не наблюдается, что происходит, очевидно, ввиду диффузионных затруднений (Рисунок 46).

Таблица 23 – 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 ³ , h ⁻¹	χ _{ЛК} ⁴ , мол.%	Y _{ГВЛ} ⁴ , мол.%	P _{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 проведения 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 – Каталитические характеристики: TOF (Turnover frequency) - частота оборотов атомов поверхностного рутения в каталитическом процессе, χ_{ЛК} – конверсия левоулиновой кислоты, Y_{ГВЛ} – выход ГВЛ, P_{ГВЛ} – продуктивность катализатора по ГВЛ (m_{ГВЛ}/m_{кат}).

Повышение кислотности носителя приводит к увеличению скорости образования ГВЛ и снижению селективности процесса, при сохранении неизменно высокой конверсии ЛК (99-100 мол.%) (Таблица 23, Рисунок 46). Максимальная селективность процесса прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде (92 %) достигается при использовании катализаторов 3RS и 3RSg, обладающих слабощелочными значениями $pH_{ТНЗ}$ и минимальной дисперсностью Ru (№1,2; Таблица 23, Рисунок 47).

В качестве промежуточного продукта, при использовании катализаторов Ru/C, преимущественно выступают γ -гидроксивалериановая кислота (ГВК)/эфиры ГВК [267], но в отдельных случаях, при использовании дендримерных носителей, основным промежуточным продуктом может быть ангеликалактон [344] (Рисунок 44). В нашем случае, ангеликалактон в реакционной смеси обнаружен не был. А ускорение реакции по мере повышения кислотности катализатора косвенно подтверждает образование ГВК/эфиров ГВК в качестве промежуточного продукта [30]. Повышение кислотности носителя, предположительно, способно ускорять реакцию как на стадии гидрирования кето-группы ЛК и АЛ, так и на стадии последующей интрамолекулярной лактонизации, когда ГВК/эфиры ГВК теряют молекулу воды/спирта и образуют цикл (Рисунок 44) [30].

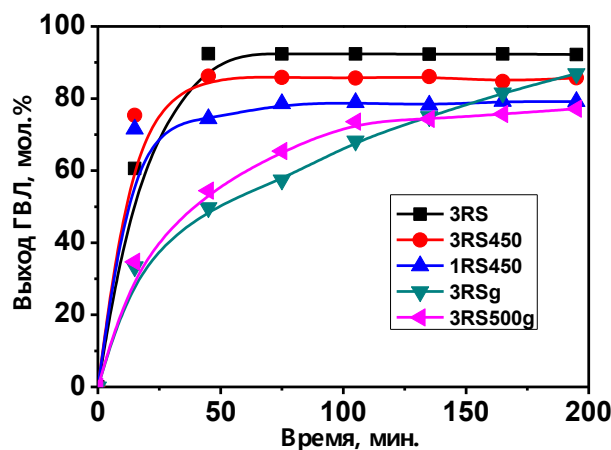


Рисунок 46 – Кинетически кривые образования ГВЛ в процессе прямого гидрирования ЛК для серии катализаторов; Условия проведения процесса: 2,5 г ЛК, 0,125 г кат, 1,2 мПа H_2 , H_2O 50 мл, 160°C

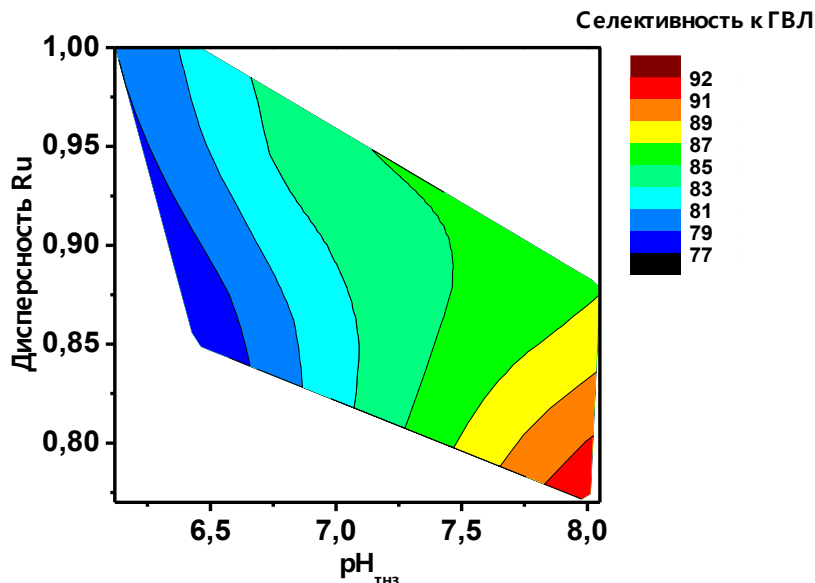


Рисунок 47 – Влияние $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ катализатора и дисперсности Ru на селективность по ГВЛ; Условия проведения процесса: 2,5 г ЛК, 0,125 г кат., 1,2 мПа H_2 , H_2O 50 мл, 160°C, 195 мин

Снижение содержания рутения в катализаторе с 3 мас.% до 1 мас.% (образцы 3RS450 и 1RS450 соответственно) привело к снижению выхода ГВЛ на с 83 до 79 мол. %, при сохранении полной конверсии ЛК (№3,4; Таблица 23).

5.3 Активность катализаторов

Для катализаторов на основе рутения, например, Ru/C или Ru/ Al_2O_3 , из предыдущих работ, посвященных процессу прямого гидрирования ЛК до ГВЛ, известны значения TOF, которые варьируются в диапазоне 200-3322 ч^{-1} [215, 279, 344]. Для серии катализаторов, представленной в данной работе, характерны значения TOF 1229-5503 ч^{-1} . Значения TOF увеличиваются по мере повышения кислотности катализаторов; для порошковых катализаторов 3RS и 3RS450 значения TOF составляют 1533 ч^{-1} и 2139 ч^{-1} , соответственно, для гранулированных 3RSg и 3RS500g 1188 ч^{-1} и 1229 ч^{-1} , соответственно. Такое повышение значений TOF связано с увеличением скорости реакции, характерным для более кислых катализаторов (см. раздел исследование кинетики реакции). Максимальным значением TOF (5503 ч^{-1}) характеризуется катализатор, содержащий 1 мас.% Ru, что неудивительно, т.к. снижение содержания Ru с 3 до 1 мас.% привело к незначительному понижению выхода ГВЛ на 4 мол.%, при сохранении полной конверсии ЛК и достижении максимального выхода ГВЛ (79 мол.%) в течении 75 минут.

5.4 Производительность катализатора

С точки зрения промышленного применения катализатора, количество образовавшегося целевого продукта (производительность ГВЛ) является не менее важным параметром, чем молярный выход продукта [295]. Для катализаторов на основе рутения, таких как Ru/C, Ru/TiO₂, Ru/MCM-41, из предыдущих работ, посвященных процессу прямого гидрирования ЛК до ГВЛ, при использовании воды в качестве растворителя, известны значения производительности ГВЛ, которые варьируются в диапазоне 0,5-9,8 г ГВЛ/г кат. [275, 276]. Для серии катализаторов, представленных в данной работе, вычислены значения производительности – гГВЛ/гКат·ч. Наибольшей производительностью, благодаря максимальной селективности по ГВЛ, характеризуется катализатор 3RS приготовленные на основе исходного неокисленного УМ Сибунит; производительность составляет 21,2 гГВЛ/гКат·ч (Таблица 23, Рисунок 48).

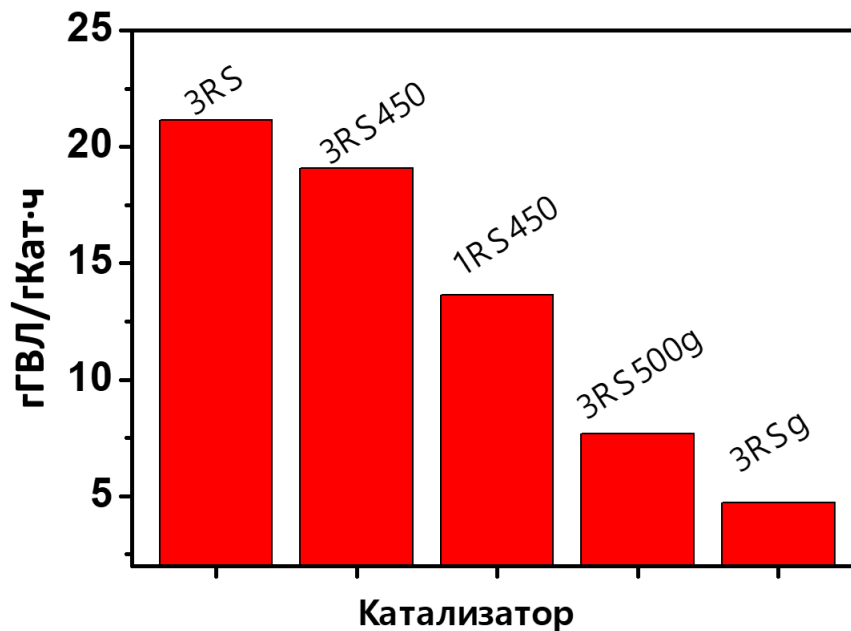


Рисунок 48 – Сравнение производительности серии катализаторов; Условия проведения процесса: 2,5 г ЛК, 0,125 г кат., 1,2 мПа Н₂, Н₂О 50 мл, 160°C, 195 мин

5.5 Цикловые испытания

Для повторных испытаний был выбран катализатор, использование которого в водной среде позволило получить максимальный выход ГВЛ (92 мол.%). Процедура рецикла был выполнена согласно стандартной методике проведения эксперимента [235]. После синтеза катализатор извлекали из реакционной смеси посредством фильтрации, промывали дистиллированной водой,

сушили и использовали в последующих испытаниях., В общей сложности было проведено 3 цикла. Установлено, что 3% Ru катализатор на основе УМ Сибунит (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 49).

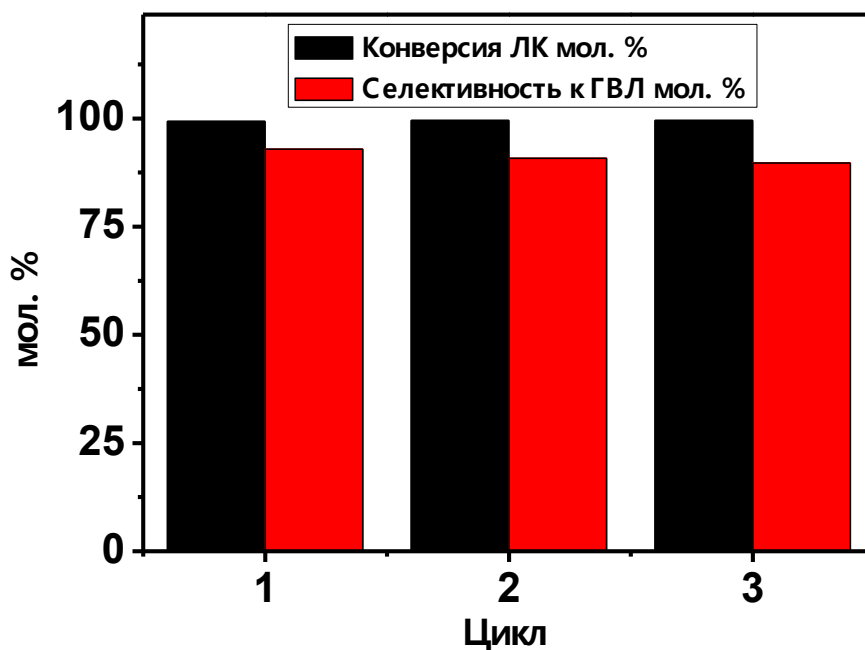


Рисунок 49 – Повторные испытания катализатора 3RS; Условия проведения процесса: 2,5 г ЛК, 0,125 г кат., 1,2 МПа Н₂, Н₂О 50 мл, 160°С, 195 мин

5.6 Заключение

Установлено, что выбор растворителя и кислотность носителя, оказывают заметное влияние на процесс прямого гидрирования ЛК до ГВЛ. Вода, в качестве растворителя, при использовании рутениевых катализаторов, оказывает промотирующий эффект. Повышение кислотности катализатора, вызванное увеличением температуры окислительной обработки углеродного носителя, что влечет за собой повышение концентрации поверхностных кислотных групп, приводит к увеличению скорости реакции и снижению выхода ГВЛ, за счет падения селективности процесса, при сохранении неизменно высоких значений конверсии ЛК (>99 мол. %). Максимальная селективность процесса прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде достигается при использовании катализаторов, характеризующихся слабощелочными значениями рН_{ТНЗ}.

Активность Ru содержащих катализаторов, приготовленных на основе углеродного материала Сибунит сравнима, или превосходит активность лучших Ru содержащих катализаторов, исследованных в реакции прямого гидрирования ЛК до ГВЛ. Максимальный выход ГВЛ составил 98 мол.%. Значения TOF приготовленных катализаторов в реакции прямого гидрирования ЛК до ГВЛ составляют 1229-5503 ч⁻¹. Катализатор 3RS обладает максимальной производительностью, среди известных из литературы (21,2 г ГВЛ/г кат·ч) и может быть использован многократно, без заметной потери активности.

Катализатор с содержанием рутения 3 мас.%, на основе УМ Сибунит (3RS), может быть предложен для разработки промышленных процессов прямого гидрирования леволиновой кислоты до γ -валеролактона.

Результаты данной работы представлены в публикации [304].

Выводы

1. Впервые проведенное 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, бутдиолы 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 твердого 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 твердый 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 пропилзамещенных 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 пропилзамещённые производные эффективно протекает при повышенной температуре (250 °C), в его присутствии – при более низкой (225 °C).
- 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 TOF 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ross K., Giuseppe M. Characteristics of Lignin from Flax Shives as Affected by Extraction Conditions // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 112-125.
2. Sun Z., Fridrich B., de Santi A., Elangovan S., Barta K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals // *Chemical Reviews*. – 2018. – Т. 118, № 2. – С. 614-678.
3. Sun Z., Barta K. Cleave and couple: toward fully sustainable catalytic conversion of lignocellulose to value added building blocks and fuels // *Chemical Communications*. – 2018. – Т. 54, № 56. – С. 7725-7745.
4. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // *Chem Soc Rev*. – 2018. – Т. 47, № 3. – С. 852-908.
5. CHAPTER 2 Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining. Sustainable Catalysis for Biorefineries. / Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N.; Под ред. Frusteri F. и др.: The Royal Society of Chemistry, 2018. Sustainable Catalysis for Biorefineries. – 25-64 с.
6. Upare P. P., Lee J. M., Hwang Y. K., Hwang D. W., Lee J. H., Halligudi S. B., Hwang J. S., Chang J. S. Direct hydrocyclization of biomass-derived levulinic acid to 2-methyltetrahydrofuran over nanocomposite copper/silica catalysts // *ChemSusChem*. – 2011. – Т. 4, № 12. – С. 1749-1752.
7. Buranov A. U., Mazza G. Fractionation of flax shives with pressurized aqueous ethanol // *Industrial Crops and Products*. – 2012. – Т. 35, № 1. – С. 77-87.
8. Nuez L., Beaugrand J., Shah D. U., Mayer-Laigle C., Bourmaud A., D'Arras P., Baley C. The potential of flax shives as reinforcements for injection moulded polypropylene composites // *Industrial Crops and Products*. – 2020. – Т. 148. – С. 112324.
9. del Río J. C., Rencoret J., Gutiérrez A., Nieto L., Jiménez-Barbero J., Martínez Á. T. Structural Characterization of Guaiacyl-rich Lignins in Flax (*Linum usitatissimum*) Fibers and Shives // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2011. – Т. 59, № 20. – С. 11088-11099.
10. Kang S., Yu J. An intensified reaction technology for high levulinic acid concentration from lignocellulosic biomass // *Biomass and Bioenergy*. – 2016. – Т. 95. – С. 214-220.
11. Alonso D. M., Wettstein S. G., Dumesic J. A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass // *Green Chemistry*. – 2013. – Т. 15, № 3. – С. 584-595.
12. Osatiashtiani A., Lee A. F., Wilson K. Recent advances in the production of Oi-valerolactone from biomass-derived feedstocks via heterogeneous catalytic transfer hydrogenation // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2018. – Т. 92, № 6. – С. 1125-1135.

13. Mehdi H., Fabos V., Tuba R., Bodor A., Mika L. T., Horvath I. T. Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid, gamma-Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes // *Topics in Catalysis*. – 2008. – T. 48, № 1. – C. 49-54.
14. Weingarten R., Conner W. C., Huber G. W. Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – T. 5, № 6. – C. 7559-7574.
15. Venderbosch R. H. A Critical View on Catalytic Pyrolysis of Biomass // *ChemSusChem*. – 2018. – T. 8, № 8. – C. 1306-1316.
16. Sulman E. M., Lugovoy Y. V., Chalov K. V., Kosivtsov Y. Y., Stepacheva A. A., Shimanskaya E. I. Flax shive thermocatalytic processing // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – T. 1787, № 1. – C. 030003.
17. Galkin M. V., Samec J. S. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery // *ChemSusChem*. – 2016. – T. 9, № 13. – C. 1544-58.
18. Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Schutyser W., Sels B. F. Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies // *Energy & Environmental Science*. – 2017. – T. 10, № 7. – C. 1551-1557.
19. De S., Saha B., Luque R. Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels // *Bioresource Technology*. – 2015. – T. 178. – C. 108-118.
20. Li H., Fang Z., Smith R. L., Yang S. Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2016. – T. 55. – C. 98-194.
21. Van den Bosch S., Schutyser W., Vanholme R., Driessen T., Koelewijn S. F., Renders T., De Meester B., Huijgen W. J. J., Dehaen W., Courtin C. M., Lagrain B., Boerjan W., Sels B. F. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – T. 8, № 6. – C. 1748-1763.
22. Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T. One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – T. 5, № 4. – C. 6383-6390.
23. Yan N., Zhao C., Dyson P. J., Wang C., Liu L. T., Kou Y. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process // *ChemSusChem*. – 2008. – T. 1, № 7. – C. 626-9.
24. Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Hewetson B., Hurt M., Kim J. I., Choudhari H., Saha B., Meilan R., Mosier N., Ribeiro F., Delgass W. N., Chapple C., Kenttämä H. I.,

- Agrawal R., Abu-Omar M. M. A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass // *Green Chemistry*. – 2015. – T. 17, № 3. – C. 1492-1499.
25. Klein I., Marcum C., Kenttämä H., Abu-Omar M. M. Mechanistic investigation of the Zn/Pd/C catalyzed cleavage and hydrodeoxygenation of lignin // *Green Chemistry*. – 2016. – T. 18, № 8. – C. 2399-2405.
26. Xu J., Xie X., Wang J., Jiang J. Directional liquefaction coupling fractionation of lignocellulosic biomass for platform chemicals // *Green Chemistry*. – 2016. – T. 18, № 10. – C. 3124-3138.
27. Akpa B. S., D'Agostino C., Gladden L. F., Hindle K., Manyar H., McGregor J., Li R., Neurock M., Sinha N., Stitt E. H., Weber D., Zeitler J. A., Rooney D. W. Solvent effects in the hydrogenation of 2-butanone // *Journal of Catalysis*. – 2012. – T. 289. – C. 30-41.
28. Maier S., Stass I., Cerdá J. I., Salmeron M. Unveiling the Mechanism of Water Partial Dissociation on Ru(0001) // *Physical Review Letters*. – 2014. – T. 112, № 12. – C. 126101.
29. Michel C., Gallezot P. Why Is Ruthenium an Efficient Catalyst for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Biosourced Carbonyl Compounds? // *ACS Catalysis*. – 2015. – T. 5, № 7. – C. 4130-4132.
30. Galletti A. M. R., Antonetti C., De Luise V., Martinelli M. A sustainable process for the production of Oi-valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid // *Green Chemistry*. – 2012. – T. 14, № 3. – C. 688-694.
31. Du L., Wang J., Zhang Y., Qi C., Wolcott M. P., Yu Z. A co-production of sugars, lignosulfonates, cellulose, and cellulose nanocrystals from ball-milled woods // *Bioresource Technology*. – 2017. – T. 238. – C. 254-262.
32. Chen H. 3 - Lignocellulose biorefinery feedstock engineering // *Lignocellulose Biorefinery Engineering* / Chen H. Woodhead Publishing, 2015. – C. 37-86.
33. Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks // *Energy Conversion and Management*. – 2004. – T. 45, № 5. – C. 651-671.
34. Pimentel D., Marklein A., Toth M. A., Karpoff M. N., Paul G. S., McCormack R., Kyriazis J., Krueger T. Food Versus Biofuels: Environmental and Economic Costs // *Human Ecology*. – 2009. – T. 37, № 1. – C. 1.
35. Bajwa D. S., Pourhashem G., Ullah A. H., Bajwa S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact // *Industrial Crops and Products*. – 2019. – T. 139. – C. 111526.
36. Laurichesse S., Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers // *Progress in Polymer Science*. – 2014. – T. 39, № 7. – C. 1266-1290.

37. Preston R. D. The molecular chain structure of cellulose and its botanical significance // *Biological Reviews*. – 1939. – T. 14, № 3. – С. 281-313.
38. McNamara J. T., Morgan J. L., Zimmer J. A molecular description of cellulose biosynthesis // *Annu Rev Biochem*. – 2015. – T. 84. – С. 895-921.
39. Abdul Khalil H. P. S., Bhat A. H., Ireana Yusra A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – T. 87, № 2. – С. 963-979.
40. Henriksson M., Berglund L. A., Isaksson P., Lindström T., Nishino T. Cellulose nanopaper structures of high toughness // *Biomacromolecules*. – 2008. – T. 9, № 6. – С. 1579-85.
41. Kalia S., Dufresne A., Cherian B. M., Kaith B. S., Avérous L., Njuguna J., Nassiopoulou E. Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review // *International Journal of Polymer Science*. – 2011. – T. 2011. – С. 837875.
42. Nishiyama Y. Structure and properties of the cellulose microfibril // *Journal of Wood Science*. – 2009. – T. 55, № 4. – С. 241-249.
43. Abdul Khalil H. P., Davoudpour Y., Islam M. N., Mustapha A., Sudesh K., Dungani R., Jawaid M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review // *Carbohydr Polym*. – 2014. – T. 99. – С. 649-65.
44. Tavčer P. The influence of different pretreatments on the quantity of seed-coat fragments in cotton fibres // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. – 2008. – T. 16. – С. 19-23.
45. Kucharska K., Rybarczyk P., Hołowacz I., Łukajtis R., Glinka M., Kamiński M. Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes // *Molecules*. – 2018. – T. 23, № 11.
46. Jung S.-J., Kim S.-H., Chung I.-M. Comparison of lignin, cellulose, and hemicellulose contents for biofuels utilization among 4 types of lignocellulosic crops // *Biomass and Bioenergy*. – 2015. – T. 83. – С. 322-327.
47. Terashima N., Kitano K., Kojima M., Yoshida M., Yamamoto H., Westermarck U. Nanostructural assembly of cellulose, hemicellulose, and lignin in the middle layer of secondary wall of ginkgo tracheid // *Journal of Wood Science*. – 2009. – T. 55, № 6. – С. 409-416.
48. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. Под ред. Фенгел Д. и др. – М.: Лесная промышленность, 1988. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. – 512 с.
49. Кузнецов Б. Н. Каталитическая химия растительной биомассы // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. № 12. – С. 47-55.
50. Budtova T., Navard P. Cellulose in NaOH–water based solvents: a review // *Cellulose*. – 2016. – T. 23, № 1. – С. 5-55.

51. Chapter 5 Cellulose Nanoparticles: Extractions. Cellulose Nanoparticles: Volume 1: Chemistry and Fundamentals. / Tarchoun A. F., Trache D., Derradji M., Bessa W., Belgacemi R.: The Royal Society of Chemistry, 2021. Cellulose Nanoparticles: Volume 1: Chemistry and Fundamentals. – 113-148 c.
52. Nogi M., Iwamoto S., Nakagaito A. N., Yano H. Optically Transparent Nanofiber Paper // *Advanced Materials*. – 2009. – T. 21, № 16. – C. 1595-1598.
53. Celano U., Nagashima K., Koga H., Nogi M., Zhuge F., Meng G., He Y., De Boeck J., Jurczak M., Vandervorst W., Yanagida T. All-nanocellulose nonvolatile resistive memory // *NPG Asia Materials*. – 2016. – T. 8, № 9. – C. e310-e310.
54. Nogi M., Yano H. Transparent Nanocomposites Based on Cellulose Produced by Bacteria Offer Potential Innovation in the Electronics Device Industry // *Advanced Materials*. – 2008. – T. 20, № 10. – C. 1849-1852.
55. Shah J., Brown R. M., Jr. Towards electronic paper displays made from microbial cellulose // *Appl Microbiol Biotechnol*. – 2005. – T. 66, № 4. – C. 352-5.
56. Stigter M., Bezemer J., de Groot K., Layrolle P. Incorporation of different antibiotics into carbonated hydroxyapatite coatings on titanium implants, release and antibiotic efficacy // *J Control Release*. – 2004. – T. 99, № 1. – C. 127-37.
57. Trache D., Hussin M. H., Hui Chuin C. T., Sabar S., Fazita M. R. N., Taiwo O. F. A., Hassan T. M., Haafiz M. K. M. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2016. – T. 93. – C. 789-804.
58. Trache D., Tarchoun A. F., Derradji M., Hamidon T. S., Masruchin N., Brosse N., Hussin M. H. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – T. 8.
59. Müller F. A., Müller L., Hofmann I., Greil P., Wenzel M. M., Staudenmaier R. Cellulose-based scaffold materials for cartilage tissue engineering // *Biomaterials*. – 2006. – T. 27, № 21. – C. 3955-63.
60. Li J., Wan Y., Li L., Liang H., Wang J. Preparation and characterization of 2,3-dialdehyde bacterial cellulose for potential biodegradable tissue engineering scaffolds // *Materials Science and Engineering: C*. – 2009. – T. 29. – C. 1635-1642.
61. Giri J., Adhikari R. A Brief review on extraction of nanocellulose and its application // *Bibechana*. – 2012. – T. 9. – C. 81-87.
62. Jorfi M., Foster E. J. Recent advances in nanocellulose for biomedical applications // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – T. 132, № 14. – C. 112-126.
63. Lin N., Dufresne A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect // *European Polymer Journal*. – 2014. – T. 59. – C. 302-325.

64. Carvalho F., Duarte L. C., Girio F. M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments // *Journal of Scientific & Industrial Research*. – 2008. – T. 67. – C. 849-864.
65. Liu W., Du H., Zhang M., Liu K., Liu H., Xie H., Zhang X., Si C. Bacterial Cellulose-Based Composite Scaffolds for Biomedical Applications: A Review // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – T. 8, № 20. – C. 7536-7562.
66. Liu K., Du H., Zheng T., Liu H., Zhang M., Zhang R., Li H., Xie H., Zhang X., Ma M., Si C. Recent advances in cellulose and its derivatives for oilfield applications // *Carbohydrate Polymers*. – 2021. – T. 259. – C. 117740.
67. Gírio F. M., Fonseca C., Carvalho F., Duarte L. C., Marques S., Bogel-Lukasik R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review // *Bioresource Technology*. – 2010. – T. 101, № 13. – C. 4775-4800.
68. Falco C., Sieben J. M., Brun N., Sevilla M., vanderMaehlen T., Morallón E., Cazorla-Amorós D., Titirici M.-M. Hydrothermal Carbons from Hemicellulose-Derived Aqueous Hydrolysis Products as Electrode Materials for Supercapacitors // *ChemSusChem*. – 2013. – T. 6, № 2. – C. 374-382.
69. Zhao W., Glavas L., Odelius K., Edlund U., Albertsson A.-C. Facile and Green Approach towards Electrically Conductive Hemicellulose Hydrogels with Tunable Conductivity and Swelling Behavior // *Chemistry of Materials*. – 2014. – T. 26, № 14. – C. 4265-4273.
70. Yoon K. Y., Woodams E. E., Hang Y. D. Enzymatic production of pentoses from the hemicellulose fraction of corn residues // *LWT - Food Science and Technology*. – 2006. – T. 39, № 4. – C. 388-392.
71. Du H., Liu W., Zhang M., Si C., Zhang X., Li B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – T. 209. – C. 130-144.
72. Bian J., Peng P., Peng F., Xiao X., Xu F., Sun R.-C. Microwave-assisted acid hydrolysis to produce xylooligosaccharides from sugarcane bagasse hemicelluloses // *Food Chemistry*. – 2014. – T. 156. – C. 7-13.
73. Ebringerová A., Hromádková Z., Heinze T. Hemicellulose // *Polysaccharides I: Structure, Characterization and Use* / Heinze T. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. – C. 1-67.
74. Peng F., Peng P., Xu F., Sun R.-C. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses // *Biotechnology Advances*. – 2012. – T. 30, № 4. – C. 879-903.
75. Ma M. G., Jia N., Zhu J. F., Li S. M., Peng F., Sun R. C. Isolation and characterization of hemicelluloses extracted by hydrothermal pretreatment // *Bioresour Technol.* – 2012. – T. 114. – C. 677-83.
76. Sella Kapu N., Trajano H. L. Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. – 2014. – T. 8, № 6. – C. 857-870.

77. Buranov A. U., Mazza G. Extraction and characterization of hemicelluloses from flax shives by different methods // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – T. 79, № 1. – C. 17-25.
78. Sun S.-L., Wen J.-L., Ma M.-G., Song X.-L., Sun R.-C. Integrated biorefinery based on hydrothermal and alkaline treatments: Investigation of sorghum hemicelluloses // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – T. 111. – C. 663-669.
79. Sun X.-F., Sun, Fowler P., Baird M. S. Extraction and Characterization of Original Lignin and Hemicelluloses from Wheat Straw // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2005. – T. 53, № 4. – C. 860-870.
80. Zhong C., Wang C., Huang F., Wang F., Jia H., Zhou H., Wei P. Selective hydrolysis of hemicellulose from wheat straw by a nanoscale solid acid catalyst // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – T. 131. – C. 384-391.
81. Detroy R. W., Cunningham R. L., Bothast R. J., Bagby M. O., Herman A. Bioconversion of wheat straw cellulose/hemicellulose to ethanol by *Saccharomyces uvarum* and *Pachysolen tannophilus* // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1982. – T. 24, № 5. – C. 1105-1113.
82. Nigam J. N. Ethanol production from wheat straw hemicellulose hydrolysate by *Pichia stipitis* // *Journal of Biotechnology*. – 2001. – T. 87, № 1. – C. 17-27.
83. Koti S., Govumoni S. P., Gentela J., Venkateswar Rao L. Enhanced bioethanol production from wheat straw hemicellulose by mutant strains of pentose fermenting organisms *Pichia stipitis* and *Candida shehatae* // *SpringerPlus*. – 2016. – T. 5, № 1. – C. 1545.
84. Farhat W., Venditti R. A., Hubbe M., Taha M., Becquart F., Ayoub A. A Review of Water-Resistant Hemicellulose-Based Materials: Processing and Applications // *ChemSusChem*. – 2017. – T. 10, № 2. – C. 305-323.
85. Pereira P. H. F., Waldron K. W., Wilson D. R., Cunha A. P., Brito E. S. d., Rodrigues T. H. S., Rosa M. F., Azeredo H. M. C. Wheat straw hemicelluloses added with cellulose nanocrystals and citric acid. Effect on film physical properties // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – T. 164. – C. 317-324.
86. Ma Q., Zhu J., Gleisner R., Yang R., Zhu J. Y. Valorization of Wheat Straw Using a Recyclable Hydrotrope at Low Temperatures (≤ 90 °C) // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – T. 6, № 11. – C. 14480-14489.
87. Rao J., Gao H., Guan Y., Li W.-q., Liu Q. Fabrication of hemicelluloses films with enhanced mechanical properties by graphene oxide for humidity sensing // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – T. 208. – C. 513-520.

88. Batzias F., Sidiras D., Schroeder E., Weber C. Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – T. 148, № 2. – C. 459-472.
89. Junli R., Xinwen P., Linxin Z., Feng P., Runcang S. Novel hydrophobic hemicelluloses: Synthesis and characteristic // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – T. 89, № 1. – C. 152-157.
90. Sun X.-F., Wang H.-h., Jing Z.-x., Mohanathas R. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – T. 92, № 2. – C. 1357-1366.
91. Sun X.-F., Liu B., Jing Z., Wang H. Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – T. 118. – C. 16-23.
92. Ghaffar S. H., Fan M., McVicar B. Bioengineering for utilisation and bioconversion of straw biomass into bio-products // *Industrial Crops and Products*. – 2015. – T. 77. – C. 262-274.
93. Börcsök Z., Pásztori Z. The role of lignin in wood working processes using elevated temperatures: an abbreviated literature survey // *European Journal of Wood and Wood Products*. – 2021. – T. 79, № 3. – C. 511-526.
94. Delgado-Aguilar M., González I., Tarrés Q., Pèlach M. À., Alcalà M., Mutjé P. The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications // *Industrial Crops and Products*. – 2016. – T. 86. – C. 295-300.
95. Rajesh Banu J., Kavitha S., Yukesh Kannah R., Poornima Devi T., Gunasekaran M., Kim S.-H., Kumar G. A review on biopolymer production via lignin valorization // *Bioresource Technology*. – 2019. – T. 290. – C. 121790.
96. Feofilova E. P., Mysyakina I. S. Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application (a review) // *Applied Biochemistry and Microbiology*. – 2016. – T. 52, № 6. – C. 573-581.
97. Li T., Takkellapati S. The current and emerging sources of technical lignins and their applications // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. – 2018. – T. 12, № 5. – C. 756-787.
98. Zhou S., Jin K., Buehler M. J. Understanding Plant Biomass via Computational Modeling // *Advanced Materials*. – 2021. – T. 33, № 28. – C. 2003206.
99. Chen Z., Wan C. Biological valorization strategies for converting lignin into fuels and chemicals // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – T. 73. – C. 610-621.
100. Wang Y., Dai L., Wang R., Fan L., Liu Y., Xie Q., Ruan R. Hydrocarbon fuel production from soapstock through fast microwave-assisted pyrolysis using microwave absorbent // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – T. 119. – C. 251-258.
101. Feghali E., van de Pas D. J., Parrott A. J., Torr K. M. Biobased Epoxy Thermoset Polymers from Depolymerized Native Hardwood Lignin // *ACS Macro Letters*. – 2020. – T. 9, № 8. – C. 1155-1160.

102. Chapter 1 A Brief Introduction to Lignin Structure. Lignin Valorization: Emerging Approaches. / Katahira R., Elder T. J., Beckham G. T.: The Royal Society of Chemistry, 2018. Lignin Valorization: Emerging Approaches. – 1-20 c.
103. Bauer S., Sorek H., Mitchell V. D., Ibáñez A. B., Wemmer D. E. Characterization of Miscanthus giganteus Lignin Isolated by Ethanol Organosolv Process under Reflux Condition // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2012. – T. 60, № 33. – C. 8203-8212.
104. Rana R., Nanda S., Meda V., Dalai A., Kozinski J. A review of lignin chemistry and its biorefining conversion technologies // J. Biochem. Eng. Bioprocess. Technol. – 2018. – T. 1, № 2. – C. 203-212.
105. Bertella S., Luterbacher J. S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials // Trends in Chemistry. – 2020. – T. 2, № 5. – C. 440-453.
106. Chatterjee S., Saito T. Lignin-Derived Advanced Carbon Materials // ChemSusChem. – 2015. – T. 8, № 23. – C. 3941-3958.
107. Smink D., Kersten S. R. A., Schuur B. Recovery of lignin from deep eutectic solvents by liquid-liquid extraction // Separation and Purification Technology. – 2020. – T. 235. – C. 116127.
108. Xu C., Arancon R. A. D., Labidi J., Luque R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels // Chem Soc Rev. – 2014. – T. 43, № 22. – C. 7485-7500.
109. Vinardell M. P., Mitjans M. Lignins and Their Derivatives with Beneficial Effects on Human Health // International Journal of Molecular Sciences. – 2017. – T. 18, № 6. – C. 80-92.
110. Tamaki Y., Mazza G. Measurement of structural carbohydrates, lignins, and micro-components of straw and shives: Effects of extractives, particle size and crop species // Industrial Crops and Products. – 2010. – T. 31, № 3. – C. 534-541.
111. Buranov A. U., Mazza G. Lignin in straw of herbaceous crops // Industrial Crops and Products. – 2008. – T. 28, № 3. – C. 237-259.
112. Cox M., Ei-Shafey E. I., Pichugin A. A., Appleton Q. Preparation and characterisation of a carbon adsorbent from flax shive by dehydration with sulfuric acid // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 1999. – T. 74, № 11. – C. 1019-1029.
113. Hassegawa M., Savard M., Lenz P. R., Duchateau E., Gélinas N., Bousquet J., Achim A. White spruce wood quality for lumber products: priority traits and their enhancement through tree improvement // Forestry: An International Journal of Forest Research. – 2020. – T. 93, № 1. – C. 16-37.
114. van Zandvoort I., Koers E. J., Weingarth M., Bruijninx P. C. A., Baldus M., Weckhuysen B. M. Structural characterization of ^{13}C -enriched humins and alkali-treated ^{13}C humins by 2D solid-state NMR // Green Chemistry. – 2015. – T. 17, № 8. – C. 4383-4392.

115. Tsilomelekis G., Orella M. J., Lin Z., Cheng Z., Zheng W., Nikolakis V., Vlachos D. G. Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins // *Green Chemistry*. – 2016. – T. 18, № 7. – C. 1983-1993.
116. Zakzeski J., Bruijninx P. C., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // *Chem Rev.* – 2010. – T. 110, № 6. – C. 3552-99.
117. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – T. 47, № 3. – C. 852-908.
118. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M. T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P. C., Weckhuysen B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis // *Angew Chem Int Ed Engl.* – 2016. – T. 55, № 29. – C. 8164-8185.
119. Yang C., Wang S., Yang J., Xu D., Li Y., Li J., Zhang Y. Hydrothermal liquefaction and gasification of biomass and model compounds: a review // *Green Chemistry*. – 2020. – T. 22, № 23. – C. 8210-8232.
120. Kumar G., Shobana S., Chen W.-H., Bach Q.-V., Kim S.-H., Atabani A. E., Chang J.-S. A review of thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuels: chemistry and processes // *Green Chemistry*. – 2017. – T. 19, № 1. – C. 44-67.
121. Cao Y., Zhang C., Tsang D. C. W., Fan J., Clark J. H., Zhang S. Hydrothermal Liquefaction of Lignin to Aromatic Chemicals: Impact of Lignin Structure // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – T. 59, № 39. – C. 16957-16969.
122. Kang S., Li X., Fan J., Chang J. Hydrothermal conversion of lignin: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – T. 27. – C. 546-558.
123. Cao L., Yu I. K. M., Liu Y., Ruan X., Tsang D. C. W., Hunt A. J., Ok Y. S., Song H., Zhang S. Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects // *Bioresource Technology*. – 2018. – T. 269. – C. 465-475.
124. Singh R., Prakash A., Dhiman S. K., Balagurumurthy B., Arora A. K., Puri S. K., Bhaskar T. Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers // *Bioresource Technology*. – 2014. – T. 165. – C. 319-322.
125. Xu Y.-H., Li M.-F. Hydrothermal liquefaction of lignocellulose for value-added products: Mechanism, parameter and production application // *Bioresource Technology*. – 2021. – T. 342. – C. 126035.
126. Zhang K., Li H., Xiao L.-P., Wang B., Sun R.-C., Song G. Sequential utilization of bamboo biomass through reductive catalytic fractionation of lignin // *Bioresource Technology*. – 2019. – T. 285. – C. 121335.

127. Renders T., Van den Bosch S., Vangeel T., Ennaert T., Koelewijn S.-F., Van den Bossche G., Courtin C. M., Schutyser W., Sels B. F. Synergetic Effects of Alcohol/Water Mixing on the Catalytic Reductive Fractionation of Poplar Wood // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2016. – T. 4, № 12. – C. 6894-6904.
128. Renders T., Van den Bossche G., Vangeel T., Van Aelst K., Sels B. Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin-first biorefinery // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2019. – T. 56. – C. 193-201.
129. Leal G. F., Lima S., Graça I., Carrer H., Barrett D. H., Teixeira-Neto E., Curvelo A. A. S., Rodella C. B., Rinaldi R. Design of Nickel Supported on Water-Tolerant Nb₂O₅ Catalysts for the Hydrotreating of Lignin Streams Obtained from Lignin-First Biorefining // *iScience*. – 2019. – T. 15. – C. 467-488.
130. Huang X., Zhu J., Korányi T. I., Boot M. D., Hensen E. J. M. Effective Release of Lignin Fragments from Lignocellulose by Lewis Acid Metal Triflates in the Lignin-First Approach // *ChemSusChem*. – 2016. – T. 9, № 23. – C. 3262-3267.
131. Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S. F., Renders T., Courtin C. M., Sels B. F. Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood // *Chemical Communications*. – 2015. – T. 51, № 67. – C. 13158-13161.
132. Anderson E. M., Stone M. L., Katahira R., Reed M., Beckham G. T., Román-Leshkov Y. Flowthrough Reductive Catalytic Fractionation of Biomass // *Joule*. – 2017. – T. 1, № 3. – C. 613-622.
133. Kumaniaev I., Subbotina E., Sävmarker J., Larhed M., Galkin M. V., Samec J. S. M. Lignin depolymerization to monophenolic compounds in a flow-through system // *Green Chemistry*. – 2017. – T. 19, № 24. – C. 5767-5771.
134. Galkin M. V., Smit A. T., Subbotina E., Artemenko K. A., Bergquist J., Huijgen W. J. J., Samec J. S. M. Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass // *ChemSusChem*. – 2016. – T. 9, № 23. – C. 3280-3287.
135. Van Den Bosch S., Renders T., Kennis S., Koelewijn S. F., Van Den Bossche G., Vangeel T., Deneyer A., Depuydt D., Courtin C. M., Thevelein J. M., Schutyser W., Sels B. F. Integrating lignin valorization and bio-ethanol production: On the role of Ni-Al₂O₃ catalyst pellets during lignin-first fractionation // *Green Chemistry*. – 2017. – T. 19, № 14. – C. 3313-3326.
136. Corbel-Demilly L., Ly B.-K., Minh D.-P., Tapin B., Especel C., Epron F., Cabiac A., Guillon E., Besson M., Pinel C. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Biobased Levulinic and Succinic Acids in Aqueous Solutions // *ChemSusChem*. – 2013. – T. 6, № 12. – C. 2388-2395.

137. Denzler D. N., Wagner S., Wolf M., Ertl G. Isotope effects in the thermal desorption of water from Ru(001) // *Surface Science*. – 2003. – T. 532-535. – C. 113-119.
138. Feibelman P. J. Partial Dissociation of Water on Ru(0001) // *Science*. – 2002. – T. 295, № 5552. – C. 99-102.
139. Gallezot P., Nicolaus N., Flèche G., Fuertes P., Perrard A. Glucose Hydrogenation on Ruthenium Catalysts in a Trickle-Bed Reactor // *Journal of Catalysis*. – 1998. – T. 180, № 1. – C. 51-55.
140. Kim Y., Moon E.-s., Shin S., Kang H. Acidic Water Monolayer on Ruthenium(0001) // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51, № 51. – C. 12806-12809.
141. Michaelides A., Alavi A., King D. A. Different Surface Chemistries of Water on Ru{0001}: From Monomer Adsorption to Partially Dissociated Bilayers // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – T. 125, № 9. – C. 2746-2755.
142. Michel C., Zaffran J., Ruppert A. M., Matras-Michalska J., Jędrzejczyk M., Grams J., Sautet P. Role of water in metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 83. – C. 12450-12453.
143. Panagiotopoulou P., Martin N., Vlachos D. G. Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO₂/C catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – T. 392. – C. 223-228.
144. Tan J., Cui J., Deng T., Cui X., Ding G., Zhu Y., Li Y. Water-Promoted Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone on Supported Ruthenium Catalyst // *ChemCatChem*. – 2015. – T. 7, № 3. – C. 508-512.
145. Tatarkhanov M., Fomin E., Salmeron M., Andersson K., Ogasawara H., Pettersson L. G. M., Nilsson A., Cerdá J. I. The structure of mixed H₂O–OH monolayer films on Ru(0001) // *The Journal of Chemical Physics*. – 2008. – T. 129, № 15. – C. 154109.
146. Wan H., Vitter A., Chaudhari R. V., Subramaniam B. Kinetic investigations of unusual solvent effects during Ru/C catalyzed hydrogenation of model oxygenates // *Journal of Catalysis*. – 2014. – T. 309. – C. 174-184.
147. Weissenrieder J., Mikkelsen A., Andersen J. N., Feibelman P. J., Held G. Experimental Evidence for a Partially Dissociated Water Bilayer on Ru{0001} // *Physical Review Letters*. – 2004. – T. 93, № 19. – C. 196102.
148. Desai S. K., Neurock M. First-principles study of the role of solvent in the dissociation of water over a Pt-Ru alloy // *Physical Review B*. – 2003. – T. 68, № 7. – C. 075420.

149. Furikado I., Miyazawa T., Koso S., Shimao A., Kunimori K., Tomishige K. Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen // *Green Chemistry*. – 2007. – T. 9, № 6. – C. 582-588.
150. Dasari M. A., Kiatsimkul P.-P., Sutterlin W. R., Suppes G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – T. 281, № 1. – C. 225-231.
151. Davis S. E., Ide M. S., Davis R. J. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles // *Green Chemistry*. – 2013. – T. 15, № 1. – C. 17-45.
152. Manzer L. E. Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – T. 272, № 1. – C. 249-256.
153. Serrano-Ruiz J. C., Wang D., Dumesic J. A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12, № 4. – C. 574-577.
154. Mäki-Arvela P., Simakova I. L., Salmi T., Murzin D. Y. Production of Lactic Acid/Lactates from Biomass and Their Catalytic Transformations to Commodities // *Chemical Reviews*. – 2014. – T. 114, № 3. – C. 1909-1971.
155. Lee J., Xu Y., Huber G. W. High-throughput screening of monometallic catalysts for aqueous-phase hydrogenation of biomass-derived oxygenates // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – T. 140-141. – C. 98-107.
156. Vaidya P. D., Mahajani V. V. Kinetics of liquid-phase hydrogenation of n-valeraldehyde to n-amyl alcohol over a Ru/Al₂O₃ catalyst // *Chemical Engineering Science*. – 2005. – T. 60. – C. 1881-1887.
157. Koskin A. P., Larichev Y. V., Mishakov I. V., Mel'gunov M. S., Vedyagin A. A. Synthesis and characterization of carbon nanomaterials functionalized by direct treatment with sulfonating agents // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – T. 299. – C. 110130.
158. Ayusheev A. B., Taran O. P., Afinogenova I. I., Mishchenko T. I., Shashkov M. V., Sashkina K. A., Semeikina V. S., Parkhomchuk E. V., Agabekov V. E., Parmon V. N. Depolymerization of birch-wood organosolv lignin over solid catalysts in supercritical ethanol // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2016. – T. 9, № 3. – C. 353.
159. An S., Wang J., Zhou Z., Zhang B., Xue F., Wang H., Li W. Efficient Lignin Depolymerization with Ru-and Wmodified Bi-functional Solid Acid Catalyst // *BioResources*. – 2022. – T. 17, № 1. – C. 103-112.
160. Chikunov A. S., Shashkov M. V., Pestunov A. V., Kazachenko A. S., Mishenko T. I., Taran O. P. Hydrogenolysis of Birch Ethanol-Lignin in Supercritical Over Bifunctional Ru and Ni Catalysts Bifunctional Supported on Oxidized Carbon // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2018. – T. 11. – C. 131-150.

161. Kazachenko A. S., Tarabanko V. E., Miroshnikova A. V., Sychev V. V., Skripnikov A. M., Malyar Y. N., Mikhlin Y. L., Baryshnikov S. V., Taran O. P. Reductive Catalytic Fractionation of Flax Shive over Ru/C Catalysts // *Catalysts*. – 2020. – T. 11, №1. – C. 42-56.
162. Li T., Lin H., Ouyang X., Qiu X., Wan Z. In Situ Preparation of Ru@N-Doped Carbon Catalyst for the Hydrogenolysis of Lignin To Produce Aromatic Monomers // *ACS Catalysis*. – 2019. – T. 9, № 7. – C. 5828-5836.
163. Li T., Lin H., Ouyang X., Qiu X., Wan Z., Ruan T. Impact of nitrogen species and content on the catalytic activity to C–O bond cleavage of lignin over N-doped carbon supported Ru-based catalyst // *Fuel*. – 2020. – T. 278. – C. 118324.
164. Shao L., Wang C., Liu Y., Wang M., Wang L., Xu F. Efficient depolymerization of lignin through microwave-assisted Ru/C catalyst cooperated with metal chloride in methanol/formic acid media // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2022. – T. 10, № 20. – C. 407-419.
165. Limarta S. O., Kim H., Ha J.-M., Park Y.-K., Jae J. High-quality and phenolic monomer-rich bio-oil production from lignin in supercritical ethanol over synergistic Ru and Mg-Zr-oxide catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – T. 396. – C. 125175.
166. Long J., Xu Y., Wang T., Yuan Z., Shu R., Zhang Q., Ma L. Efficient base-catalyzed decomposition and in situ hydrogenolysis process for lignin depolymerization and char elimination // *Applied Energy*. – 2015. – T. 141. – C. 70-79.
167. Liu X., Feng S., Fang Q., Jiang Z., Hu C. Reductive catalytic fractionation of lignin in birch sawdust to monophenolic compounds with high selectivity // *Molecular Catalysis*. – 2020. – T. 495. – C. 111164.
168. Liao Y., Koelewijn S.-F., Van den Bossche G., Van Aelst J., Van den Bosch S., Renders T., Navare K., Nicolai T., Van Aelst K., Maesen M. A sustainable wood biorefinery for low-carbon footprint chemicals production // *Science*. – 2020. – T. 367, № 6484. – C. 1385-1390.
169. Taran O. P., Miroshnikova 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. – T. 12, № 12. – C. 1523-1536.
170. Vangeel T., Renders T., Van Aelst K., Cooreman E., Van den Bosch S., Van den Bossche G., Koelewijn S. F., Courtin C. M., Sels B. F. Reductive catalytic fractionation of black locust bark // *Green Chemistry*. – 2019. – T. 21, № 21. – C. 5841-5851.

171. Shuai L., Amiri M. T., Questell-Santiago Y. M., Héroguel F., Li Y., Kim H., Meilan R., Chapple C., Ralph J., Luterbacher J. S. Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization // *Science*. – 2016. – T. 354, № 6310. – C. 329-333.
172. Renders T., Cooreman E., Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S. F., Vangeel T., Deneyer A., Van den Bossche G., Courtin C. M., Sels B. F. Catalytic lignocellulose biorefining in n-butanol/water: a one-pot approach toward phenolics, polyols, and cellulose // *Green Chemistry*. – 2018. – T. 20, № 20. – C. 4607-4619.
173. Su S., Xiao L.-P., Chen X., Wang S., Chen X.-H., Guo Y., Zhai S.-R. Lignin-First Depolymerization of Lignocellulose into Monophenols over Carbon Nanotube-Supported Ruthenium: Impact of Lignin Sources // *ChemSusChem*. – 2022. – T. 15, № 12. – C. e202200365. – 10 c.
174. Liguori F., Moreno-Marrodan C., Barbaro P. Environmentally Friendly Synthesis of Oi-Valerolactone by Direct Catalytic Conversion of Renewable Sources // *ACS Catalysis*. – 2015. – T. 5, № 3. – C. 1882-1894.
175. Horvath I. T., Mehdi H., Fabos V., Boda L., Mika L. T. Oi-Valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals // *Green Chemistry*. – 2008. – T. 10, № 2. – C. 238-242.
176. Tukacs J. M., Fridrich B., Dibo G., Szekely E., Mika L. T. Direct asymmetric reduction of levulinic acid to gamma-valerolactone: synthesis of a chiral platform molecule // *Green Chemistry*. – 2015. – T. 17, № 12. – C. 5189-5195.
177. Osatiashtiani A., Lee A. F., Wilson K. Recent advances in the production of Oi-valerolactone from biomass-derived feedstocks via heterogeneous catalytic transfer hydrogenation // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2017. – T. 92, № 6. – C. 1125-1135.
178. Van de Vyver S., Thomas J., Geboers J., Keyzer S., Smet M., Dehaen W., Jacobs P. A., Sels B. F. Catalytic production of levulinic acid from cellulose and other biomass-derived carbohydrates with sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – T. 4, № 9. – C. 3601-3610.
179. Girisuta B., Janssen L. P. B. M., Heeres H. J. Green Chemicals: A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2006. – T. 84, № 5. – C. 339-349.
180. Lange J. P., van der Heide E., van Buijtenen J., Price R. Furfural--a promising platform for lignocellulosic biofuels // *ChemSusChem*. – 2012. – T. 5, № 1. – C. 150-66.

181. Gonzalez Maldonado G. M., Assary R. S., Dumesic J., Curtiss L. A. Experimental and theoretical studies of the acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to levulinic acid in aqueous solution // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – T. 5, № 5. – C. 6981-6989.
182. Galletti A. M. R., Antonetti C., De Luise V., Licursi D., Di Nasso N. N. O. Levulinic acid production from waste biomass // *BioResources*. – 2012. – T. 7, № 2. – C. 1824-1834.
183. Rackemann D. W., Doherty W. O. S. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. – 2011. – T. 5, № 2. – C. 198-214.
184. Melro E., Filipe A., Valente A. J. M., Antunes F. E., Romano A., Norgren M., Medronho B. Levulinic acid: A novel sustainable solvent for lignin dissolution // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – T. 164. – C. 3454-3461.
185. Pileidis F. D., Titirici M.-M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass // *ChemSusChem*. – 2016. – T. 9, № 6. – C. 562-582.
186. Chapter 5 – Catalytic Processes of Lignocellulosic Feedstock Conversion for Production of Furfural, Levulinic Acid, and Formic Acid-Based Fuel Components. / Kamm B., Gerhardt M., Dautzenberg G., 2013.
187. Kuwahara Y., Kaburagi W., Osada Y., Fujitani T., Yamashita H. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over ZrO₂ catalyst supported on SBA-15 silica // *Catalysis Today*. – 2017. – T. 281. – C. 418-428.
188. Fuel. Xiao Z., Zhou H., Hao J., Hong H., Song Y., He R., Keduan Z., Liu Q. A novel and highly efficient Zr-containing catalyst based on humic acids for the conversion of biomass-derived ethyl levulinate into gamma-valerolactone // *Fuel*. – 2016. – C. 322-330.
189. Ismalaj E., Strappaveccia G., Ballerini E., Elisei F., Piermatti O., Gelman D., Vaccaro L. γ -Valerolactone as a Renewable Dipolar Aprotic Solvent Deriving from Biomass Degradation for the Hiyaama Reaction // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2014. – T. 2, № 10.
190. Meng X., Bhagia S., Wang Y., Zhou Y., Pu Y., Dunlap J. R., Shuai L., Ragauskas A. J., Yoo C. G. Effects of the advanced organosolv pretreatment strategies on structural properties of woody biomass // *Industrial Crops and Products*. – 2020. – T. 146. – C. 112144.
191. Wu P., Li L., Sun Y., Song B., Yu Y., Liu H. Near complete valorisation of Hybrid pennisetum to biomethane and lignin nanoparticles based on gamma-valerolactone/water pretreatment // *Bioresource Technology*. – 2020. – T. 305. – C. 123040.
192. Granados M. L., Alba-Rubio A. C., S̆řđdaba I., Mariscal R., Mateos-Aparicio I., Heras Ģ. Poly(styrenesulphonic) acid: an active and reusable acid catalyst soluble in polar solvents // *Green Chemistry*. – 2011. – T. 13, № 11. – C. 3203-3212.

193. Xing R., Qi W., Huber G. W. Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – T. 4, № 6. – C. 2193-2205.
194. Weingarten R., Cho J., Conner J. W. C., Huber G. W. Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12, № 8. – C. 1423-1429.
195. Chheda J. N., Roman-Leshkov Y., Dumesic J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides // *Green Chemistry*. – 2007. – T. 9, № 4. – C. 342-350.
196. Sen S. M., Alonso D. M., Wettstein S. G., Gurbuz E. I., Henao C. A., Dumesic J. A., Maravelias C. T. A sulfuric acid management strategy for the production of liquid hydrocarbon fuels via catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – T. 5, № 12. – C. 9690-9697.
197. Gürbüz E. I., Gallo J. M. R., Alonso D. M., Wettstein S. G., Lim W. Y., Dumesic J. A. Conversion of Hemicellulose into Furfural Using Solid Acid Catalysts in γ -Valerolactone // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 52, № 4. – C. 1270-1274.
198. Dutta S., Yu I. K. M., Tsang D. C. W., Su Z., Hu C., Wu K. C. W., Yip A. C. K., Ok Y. S., Poon C. S. Influence of green solvent on levulinic acid production from lignocellulosic paper waste // *Bioresource Technology*. – 2020. – T. 298. – C. 122544.
199. Guan C.-Y., Chen S. S., Lee T.-H., Yu C.-P., Tsang D. C. W. Valorization of biomass from plant microbial fuel cells into levulinic acid by using liquid/solid acids and green solvents // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – T. 260. – C. 121097.
200. Alonso D. M., Bond J. Q., Serrano-Ruiz J. C., Dumesic J. A. Production of liquid hydrocarbon transportation fuels by oligomerization of biomass-derived C9 alkenes // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12, № 6. – C. 992-999.
201. Pham H. N., Pagan-Torres Y. J., Serrano-Ruiz J. C., Wang D., Dumesic J. A., Datye A. K. Improved hydrothermal stability of niobia-supported Pd catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – T. 397, № 1. – C. 153-162.
202. Bond J. Q., Wang D., Alonso D. M., Dumesic J. A. Interconversion between γ -valerolactone and pentenoic acid combined with decarboxylation to form butene over silica/alumina // *Journal of Catalysis*. – 2011. – T. 281, № 2. – C. 290-299.

203. Bond J. Q., Alonso D. M., Wang D., West R. M., Dumesic J. A. Integrated catalytic conversion of gamma-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels // *Science*. – 2010. – T. 327, № 5969. – C. 1110-4.
204. Zhao Y., Fu Y., Guo Q. X. Production of aromatic hydrocarbons through catalytic pyrolysis of gamma-valerolactone from biomass // *Bioresour Technol.* – 2012. – T. 114. – C. 740-744.
205. Song Y., Zhu X., Song Y., Wang Q., Xu L. An effective method to enhance the stability on-stream of butene aromatization: Post-treatment of ZSM-5 by alkali solution of sodium hydroxide // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – T. 302, № 1. – C. 69-77.
206. Xiong H., Pham H. N., Datye A. K. A facile approach for the synthesis of niobia/carbon composites having improved hydrothermal stability for aqueous-phase reactions // *Journal of Catalysis*. – 2013. – T. 302. – C. 93-100.
207. Corbel-Demilly L., Ly B.-K., Minh D.-P., Tapin B., Especel C., Epron F., Cabiach A., Guillon E., Besson M., Pinel C. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Biobased Levulinic and Succinic Acids in Aqueous Solutions // *ChemSusChem*. – 2018. – T. 6, № 12. – C. 2388-2395.
208. Li M., Li G., Li N., Wang A., Dong W., Wang X., Cong Y. Aqueous phase hydrogenation of levulinic acid to 1,4-pentanediol // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 12. – C. 1414-1416.
209. Chalid M. Levulinic Acid as a Renewable Source for Novel Polymers, PhD Thesis, University of Groningen // . – 2012.
210. Bond J. Q., Martin Alonso D., West R. M., Dumesic J. A. γ -Valerolactone Ring-Opening and Decarboxylation over $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the Presence of Water // *Langmuir*. – 2010. – T. 26, № 21. – C. 16291-16298.
211. Oser B. L., Carson S., Oser M. Toxicological tests on flavouring matters // *Food and Cosmetics Toxicology*. – 1965. – T. 3. – C. 563-569.
212. Marinetti L. J., Leavell B. J., Jones C. M., Hepler B. R., Isenschmid D. S., Commissaris R. L. Gamma butyrolactone (GBL) and gamma valerolactone (GVL): similarities and differences in their effects on the acoustic startle reflex and the conditioned enhancement of startle in the rat // *Pharmacol Biochem Behav.* – 2012. – T. 101, № 4. – C. 602-608.
213. Yan K., Liao J., Wu X., Xie X. A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid // *RSC Advances*. – 2013. – T. 3, № 12. – C. 3853-3856.

214. Braden D. J., Henao C. A., Heltzel J., Maravelias C. C., Dumesic J. A. Production of liquid hydrocarbon fuels by catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid // *Green Chemistry*. – 2011. – T. 13, № 7. – C. 1755-1765.
215. Ortiz-Cervantes C., Flores-Alamo M., García J. J. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone catalyzed by palladium complexes // *ACS Catalysis*. – 2015. – T. 5, № 3. – C. 1424-1431.
216. Fábos V., Mika L. T., Horváth I. T. Selective conversion of levulinic and formic acids to γ -valerolactone with the shvo catalyst // *Organometallics*. – 2014. – T. 33, № 1. – C. 181-187.
217. Zhang L., Mao J., Li S., Yin J., Sun X., Guo X., Song C., Zhou J. Hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone over in situ reduced CuAg bimetallic catalyst: Strategy and mechanism of preventing Cu leaching // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – T. 232. – C. 1-10.
218. Lomate S., Sultana A., Fujitani T. Vapor Phase Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH) of Levulinic Acid to γ -Valerolactone Over Copper Supported Catalysts Using Formic Acid as Hydrogen Source // *Catalysis Letters*. – 2018. – T. 148, № 1. – C. 348-358.
219. Deng L., Zhao Y., Li J., Fu Y., Liao B., Guo Q.-X. Conversion of Levulinic Acid and Formic Acid into γ -Valerolactone over Heterogeneous Catalysts // *ChemSusChem*. – 2010. – T. 3, № 10. – C. 1172-1175.
220. Deng L., Li J., Lai D. M., Fu Y., Guo Q. X. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into gamma-valerolactone without using an external H₂ supply // *Angew Chem Int Ed Engl*. – 2009. – T. 48, № 35. – C. 6529-6532.
221. Yuan J., Li S. S., Yu L., Liu Y. M., Cao Y., He H. Y., Fan K. N. Copper-based catalysts for the efficient conversion of carbohydrate biomass into γ -valerolactone in the absence of externally added hydrogen // *Energy and Environmental Science*. – 2013. – T. 6, № 11. – C. 3308-3313.
222. Heeres H., Handana R., Chunai D., Borromeus Rasrendra C., Girisuta B., Jan Heeres H. Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to Oi-valerolactone using ruthenium catalysts // *Green Chemistry*. – 2009. – T. 11, № 8. – C. 1247-1255.
223. Kopetzki D., Antonietti M. Transfer hydrogenation of levulinic acid under hydrothermal conditions catalyzed by sulfate as a temperature-switchable base // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12, № 4. – C. 656-660.
224. Chia M., Dumesic J. A. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to Oi-valerolactone over metal oxide catalysts // *Chemical Communications*. – 2011. – T. 47, № 44. – C. 12233-12235.

225. Hengne A. M., Rode C. V. Cu-ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to Oi-valerolactone // *Green Chemistry*. – 2012. – T. 14, № 4. – C. 1064-1072.
226. Yan K., Yang Y., Chai J., Lu Y. Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – T. 179. – C. 292-304.
227. Cai B., Zhou X.-C., Miao Y.-C., Luo J.-Y., Pan H., Huang Y.-B. Enhanced Catalytic Transfer Hydrogenation of Ethyl Levulinate to γ -Valerolactone over a Robust Cu-Ni Bimetallic Catalyst // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – T. 5, № 2. – C. 1322-1331.
228. Gupta S. S. R., Kantam M. L. Selective hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst // *Catalysis Today*. – 2018. – T. 309. – C. 189-194.
229. Chuah G. K., Jaenicke S., Zhu Y. Z., Liu S. H. Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts // *Current Organic Chemistry*. – 2006. – T. 10, № 13. – C. 1639-1654.
230. Rao R. S., Walters A. B., Vannice M. A. Influence of Crystallite Size on Acetone Hydrogenation over Copper Catalysts // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – T. 109, № 6. – C. 2086-2092.
231. Yurieva T. M. Mechanisms for activation of hydrogen and hydrogenation of acetone to isopropanol and of carbon oxides to methanol over copper-containing oxide catalysts // *Catalysis Today*. – 1999. – T. 51, № 3. – C. 457-467.
232. Lemcoff N. O. Liquid phase catalytic hydrogenation of acetone // *Journal of Catalysis*. – 1977. – T. 46, № 3. – C. 356-364.
233. Fouilloux P. The nature of raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions (review) // *Applied Catalysis*. – 1983. – T. 8, № 1. – C. 1-42.
234. Chang N.-S., Aldrett S., Holtzapple M. T., Davison R. R. Kinetic studies of ketone hydrogenation over Raney nickel catalyst // *Chemical Engineering Science*. – 2000. – T. 55, № 23. – C. 5721-5732.
235. Wright W. R., Palkovits R. Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to gamma-valerolactone // *ChemSusChem*. – 2012. – T. 5, № 9. – C. 1657-67.
236. Kuwahara Y., Kango H., Yamashita H. Catalytic Transfer Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid and Its Esters to Oi-Valerolactone over Sulfonic Acid-Functionalized UiO-66 // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2016. – T. 5, № 1. – C. 1141-1152.
237. He J., Li H., Liu Y., Zhao W., Yang T., Xue W., Yang S. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate into Oi-valerolactone over mesoporous Zr/B mixed oxides // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2016. – T. 43. – C. 133-141.

238. Wettstein S. G., Alonso D. M., Chong Y., Dumesic J. A. Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – Т. 5, № 8. – С. 8199-8203.
239. Qi L., Horvath I. T. Catalytic Conversion of Fructose to Oi-Valerolactone in Oi-Valerolactone // *ACS Catalysis*. – 2012. – Т. 2, № 11. – С. 2247-2249.
240. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
241. Serrano-Ruiz J. C., West R. M., Dumesic J. A. Catalytic conversion of renewable biomass resources to fuels and chemicals // *Annu Rev Chem Biomol Eng*. – 2010. – Т. 1. – С. 79-100.
242. Starodubtseva E. V., Turova O. V., Vinogradov M. G., Gorshkova L. S., Ferapontov V. A. Enantioselective hydrogenation of levulinic acid esters in the presence of the RuII-BINAP-HCl catalytic system // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – Т. 54, № 10. – С. 2374-2378.
243. Gurbuz E. I., Alonso D. M., Bond J. Q., Dumesic J. A. Reactive Extraction of Levulinate Esters and Conversion to Oi-Valerolactone for Production of Liquid Fuels // *ChemSusChem*. – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 357-361.
244. Zhou Y., Woo L. K., Angelici R. J. Solid acid catalysis of tandem isomerization-lactonization of olefinic acids // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Т. 333, № 2. – С. 238-244.
245. Akula S., Kumar P. P., Prasad R. B. N., Kanjilal S. Tandem isomerization “lactonization of olefinic fatty acids using the Lewis acidic ionic liquid, choline chlorideB·2ZnCl₂ // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – Т. 53, № 27. – С. 3471-3473.
246. Fabos V., Mika L., Horvath I. T. Selective Conversion of Levulinic and Formic Acids to Valerolactone with the Shvo Catalyst // *Organometal*. – 2014. – Т. 33. – С. 181–187.
247. Geilen F. M. A., Engendahl B., Holscher M., Klankermayer J., Leitner W. Selective Homogeneous Hydrogenation of Biogenic Carboxylic Acids with [Ru(TriPhos)H]⁺: A Mechanistic Study // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Т. 133, № 36. – С. 14349-14358.
248. Phanopoulos A., White A. J. P., Long N. J., Miller P. W. Catalytic Transformation of Levulinic Acid to 2-Methyltetrahydrofuran Using Ruthenium “N-Triphos Complexes // *ACS Catalysis*. – 2015. – Т. 5, № 4. – С. 2500-2512.
249. vom Stein T., Meuresch M., Limper D., Schmitz M., Holscher M., Coetzee J., Cole-Hamilton D. J., Klankermayer J., Leitner W. Highly versatile catalytic hydrogenation of carboxylic and carbonic acid derivatives using a Ru-triphos complex: molecular control over selectivity and substrate scope // *J Am Chem Soc*. – 2014. – Т. 136, № 38. – С. 13217-25.

250. Brewster T. P., Miller A. J., Heinekey D. M., Goldberg K. I. Hydrogenation of carboxylic acids catalyzed by half-sandwich complexes of iridium and rhodium // *J Am Chem Soc.* – 2013. – T. 135, № 43. – C. 16022-16035.
251. Tukacs J. M., Novak M., Dibo G., Mika L. T. An improved catalytic system for the reduction of levulinic acid to Oi-valerolactone // *Catalysis Science & Technology.* – 2014. – T. 4, № 9. – C. 2908-2912.
252. Omoruyi U., Page S., Hallett J., Miller P. W. Homogeneous Catalyzed Reactions of Levulinic Acid: To γ -Valerolactone and Beyond // *ChemSusChem.* – 2016. – T. 9, № 16. – C. 2037-2047.
253. Fu M.-C., Shang R., Huang Z., Fu Y. Conversion of Levulinate Ester and Formic Acid into γ -Valerolactone Using a Homogeneous Iron Catalyst // *Synlett.* – 2014. – T. 25, № 19. – C. 2748-2752.
254. Dai N., Shang R., Fu M., Fu Y. Cover Picture: Transfer Hydrogenation of Ethyl Levulinate to Oi-Valerolactone Catalyzed by Iron Complexes (*Chin. J. Chem.* 4/2015) // *Chinese Journal of Chemistry.* – 2018. – T. 33, № 4. – C. 393-393.
255. Metzker G., Burtoloso A. C. B. Conversion of levulinic acid into Oi-valerolactone using $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: mimicking a biorefinery setting by exploiting crude liquors from biomass acid hydrolysis // *Chemical Communications.* – 2015. – T. 51, № 75. – C. 14199-14202.
256. Gupta S.S.R., Kantam M.L. Selective hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst // *Catalysis Today.* – 2018. – T. 309. – C. 189-194.
257. Jiang K., Sheng D., Zhang Z., Fu J., Hou Z., Lu X. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in dioxane over mixed $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ supported Ni catalyst // *Catalysis Today.* – 2016. – T. 274. – C. 55-59.
258. Kumar V. V., Naresh G., Sudhakar M., Tardio J., Bhargava S. K., Venugopal A. Role of Bronsted and Lewis acid sites on Ni/TiO₂ catalyst for vapour phase hydrogenation of levulinic acid: Kinetic and mechanistic study // *Applied Catalysis A: General.* – 2015. – T. 505. – C. 217-223.
259. Gundekari S., Srinivasan K. In situ generated Ni-boehmite from NiAl-LDH: An efficient catalyst for selective hydrogenation of biomass derived levulinic acid to γ -valerolactone // *Catalysis Communications.* – 2017. – T. 102. – C. 40-43.
260. Song S., Yao S., Cao J., Di L., Wu G., Guan N., Li L. Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2018. – T. 217. – C. 115-124.
261. Peng L., Lin L., Zhang J., Shi J., Liu S., Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate // *Applied Catalysis A-general.* – 2011. – T. 117. – C. 259-265 c.

262. Windom B. C., Lovestead T. M., Mascal M., Nikitin E. B., Bruno T. J. Advanced Distillation Curve Analysis on Ethyl Levulinate as a Diesel Fuel Oxygenate and a Hybrid Biodiesel Fuel // *Energy & Fuels*. – 2011. – T. 25, № 4. – C. 1878-1890.
263. Kim B., Jeong J., Shin S., Lee D., Kim S., Yoon H.-J., Cho J. K. Facile Single-Step Conversion of Macroalgal Polymeric Carbohydrates into Biofuels // *ChemSusChem*. – 2010. – T. 3, № 11. – C. 1273-1275.
264. Démolis A., Essayem N., Rataboul F. Synthesis and Applications of Alkyl Levulinates // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2014. – T. 2, № 6. – C. 1338-1352.
265. Manzer L. E. Catalytic synthesis of O $\pm$ -methylene-Oi-valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – T. 272, № 1. – C. 249-256.
266. Yan Zip., Lin L., Liu S. Synthesis of Oi-Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst // *Energy & Fuels*. – 2009. – T. 23, № 8. – C. 3853-3858.
267. Al-Shaal M. G., Wright W. R. H., Palkovits R. Exploring the ruthenium catalysed synthesis of Oi-valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions // *Green Chemistry*. – 2012. – T. 14, № 5. – C. 1260-1263.
268. Shindler Y., Matatov-Meytal Y., Sheintuch M. Wet Hydrodechlorination of p-Chlorophenol Using Pd Supported on an Activated Carbon Cloth // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – T. 40, № 15. – C. 3301-3308.
269. Fajt V., Kurc L., Červený L. The effect of solvents on the rate of catalytic hydrogenation of 6-ethyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracene-9,10-dione // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2008. – T. 40, № 5. – C. 240-252.
270. Wainwright M. S., Ahn T., Trimm D. L., Cant N. W. Solubility of hydrogen in alcohols and esters // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1987. – T. 32, № 1. – C. 22-24.
271. Al-Shaal M. G., Calin M., Delidovich I., Palkovits R. Microwave-assisted reduction of levulinic acid with alcohols producing Oi-valerolactone in the presence of a Ru/C catalyst // *Catalysis Communications*. – 2015. – T. 75. – C. 65-68.
272. Mori K., Kumami A., Tomonari M., Yamashita H. A pH-Induced Size Controlled Deposition of Colloidal Ag Nanoparticles on Alumina Support for Catalytic Application // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113, № 39. – C. 16850-16854.
273. Mori K., Tottori M., Watanabe K., Che M., Yamashita H. Photoinduced Aerobic Oxidation Driven by Phosphorescence Ir(III) Complex Anchored to Mesoporous Silica // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – T. 115, № 43. – C. 21358-21362.

274. Kuwahara Y., Magatani Y., Yamashita H. Ru nanoparticles confined in Zr-containing spherical mesoporous silica containers for hydrogenation of levulinic acid and its esters into Oi-valerolactone at ambient conditions // *Catalysis Today*. – 2015. – T. 258. – C. 262-269.
275. Li G., Yang H., Cheng M., Hu W., Tian L., Mao W., Nie R. Room-temperature hydrogenation of levulinic acid by uniform nano-TiO₂ supported Ru catalysts // *Molecular Catalysis*. – 2018. – T. 455. – C. 95-102.
276. Feng J., Gu X., Xue Y., Han Y., Lu X. Production of γ -valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source // *Science of the Total Environment*. – 2018. – T. 633. – C. 426-432.
277. Lange J. P., Price R., Ayoub P. M., Louis J., Petrus L., Clarke L., Gosselink H. Valeric biofuels: a platform of cellulosic transportation fuels // *Angew Chem Int Ed Engl*. – 2010. – T. 49, № 26. – C. 4479-83.
278. Raspolli Galletti A. M., Antonetti C., Ribechini E., Colombini M. P., Nassi o Di Nasso N., Bonari E. From giant reed to levulinic acid and gamma-valerolactone: A high yield catalytic route to valeric biofuels // *Applied Energy*. – 2012. – T. 102. – C. 157-162.
279. Luo W., Deka U., Beale A. M., van Eck E. R. H., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability // *Journal of Catalysis*. – 2013. – T. 301. – C. 175-186.
280. Ding D., Wang J., Xi J., Liu X., Lu G., Wang Y. High-yield production of levulinic acid from cellulose and its upgrading to Oi-valerolactone // *Green Chemistry*. – 2014. – T. 16, № 8. – C. 3846-3853.
281. Yang Z., Huang Y. B., Guo Q. X., Fu Y. Raney(R) Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to gamma-valerolactone at room temperature // *Chem Commun (Camb)*. – 2013. – T. 49, № 46. – C. 5328-30.
282. Chan-Thaw C. E., Marelli M., Psaro R., Ravasio N., Zaccheria F. New generation biofuels: Oi-valerolactone into valeric esters in one pot // *RSC Advances*. – 2013. – T. 3, № 5. – C. 1302-1306.
283. Amarasekara A. S., Hasan M. A. Pd/C catalyzed conversion of levulinic acid to γ -valerolactone using alcohol as a hydrogen donor under microwave conditions // *Catalysis Communications*. – 2015. – T. 60. – C. 5-7.
284. Pinto B. P., Fortuna A. L., Cardoso C. P., Mota C. J. Hydrogenation of Levulinic Acid (LA) to Oi-Valerolactone (GVL) over Ni-Mo/C Catalysts and Water-Soluble Solvent Systems // *Catalysts*. – 2018. – T. 40. – C. 25-37.

285. Hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into γ -valerolactone by activated carbon supported bimetallic Ni and Fe catalysts. *Fuel.* / Li C., Xu G., Zhai Y., Liu X., Ma Y., Zhang Y., 2017. *Fuel*.
286. Hengst K., Schubert M., Carvalho H. W. P., Lu C., Kleist W., Grunwaldt J.-D. Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts // *Applied Catalysis A: General.* – 2015. – T. 502. – C. 18-26.
287. Sun M. Q., Xia J., Wang H. F., Liu X. H., Xia Q. N., Wang Y. Q. An efficient $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{O}$ catalyst for hydrogenation of bio-derived methyl levulinate to gamma-valerolactone in water under low hydrogen pressure // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2018. – T. 227. – C. 488-498.
288. Gong W., Chen C., Fan R., Zhang H., Wang G., Zhao H. Transfer-hydrogenation of furfural and levulinic acid over supported copper catalyst // *Fuel.* – 2018. – T. 231. – C. 165-171.
289. Upare P. P., Jeong M. G., Hwang Y. K., Kim D. H., Kim Y. D., Hwang D. W., Lee U. H., Chang J. S. Nickel-promoted copper-silica nanocomposite catalysts for hydrogenation of levulinic acid to lactones using formic acid as a hydrogen feeder // *Applied Catalysis A: General.* – 2015. – T. 491. – C. 127-135.
290. Tang X., Hu L., Sun Y., Zhao G., Hao W., Lin L. Conversion of biomass-derived ethyl levulinate into gamma-valerolactone via hydrogen transfer from supercritical ethanol over a ZrO_2 catalyst // *RSC Advances.* – 2013. – T. 3, № 26. – C. 10277-10284.
291. Tang X., Chen H., Hu L., Hao W., Sun Y., Zeng X., Lin L., Liu S. Conversion of biomass to γ -valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2014. – T. 147. – C. 827-834.
292. He J., Li H., Lu Y.-M., Liu Y.-X., Wu Z.-B., Hu D.-Y., Yang S. Cascade catalytic transfer hydrogenation and cyclization of ethyl levulinate to γ -valerolactone with Al γ -Zr mixed oxides // *Applied Catalysis A: General.* – 2015. – T. 510. – C. 11-19.
293. Li H., Fang Z., Yang S. Direct Conversion of Sugars and Ethyl Levulinate into γ -Valerolactone with Superparamagnetic Acid-Base Bifunctional ZrFeO_x Nanocatalysts // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2015. – T. 4, № 1. – C. 236-246.
294. Xie Y., Li F., Wang J., Wang R., Wang H., Liu X., Xia Y. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over a novel porous Zirconium trimetaphosphate // *Molecular Catalysis.* – 2017. – T. 442. – C. 107-114.
295. Morales G., Melero J. A., Iglesias J., Paniagua M., López-Aguado C. From levulinic acid biorefineries to γ -valerolactone (GVL) using a bi-functional Zr-Al-Beta catalyst // *Reaction Chemistry & Engineering.* – 2019. – T. 4, № 10. – C. 1834-1843.

296. Paniagua M., Morales G., Melero J. A., Iglesias J., López-Aguado C., Vidal N., Mariscal R., López-Granados M., Martínez-Salazar I. Understanding the role of Al/Zr ratio in Zr-Al-Beta zeolite: towards the one-pot production of GVL from glucose // *Catalysis Today*. – 2020. – T. 30. – C. 250-261.
297. He J., Li H., Xu Y., Yang S. Dual acidic mesoporous KIT silicates enable one-pot production of γ -valerolactone from biomass derivatives via cascade reactions // *Renewable Energy*. – 2020. – T. 146. – C. 359-370.
298. Wu W., Li Y., Zhao W., Yang S. Acid–Base Bifunctional Hf Nanohybrids Enable High Selectivity in the Catalytic Conversion of Ethyl Levulinate to γ -Valerolactone. // *Catalysts*. – 2018. – T. 264, № 8.
299. Cai Z., Li W., Wang F., Zhang X. Zirconium/hafnium-DUT67 for catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2018. – T. 32. – C. 79-94.
300. Kondeboina M., Enumula S. S., Gurram V. R. B., Chada R. R., Burri D. R., Kamaraju S. R. R. Selective hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate to γ -valerolactone over supported Co catalysts in continuous process at atmospheric pressure // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – T. 61. – C. 227-235.
301. Son P. A., Nishimura S., Ebitani K. Production of γ -valerolactone from biomass-derived compounds using formic acid as a hydrogen source over supported metal catalysts in water solvent // *RSC Advances*. – 2014. – T. 4, № 21. – C. 10525-10530.
302. Hussain S. K., Velisoju V. K., Rajan N. P., Kumar B. P., Chary K. V. R. Synthesis of γ -Valerolactone from Levulinic Acid and Formic Acid over Mg-Al Hydrotalcite Like Compound // *ChemistrySelect*. – 2018. – T. 3, № 22. – C. 6186-6194.
303. Hengne A. M., Malawadkar A. V., Biradar N. S., Rode C. V. Surface synergism of an Ag-Ni/ZrO₂ nanocomposite for the catalytic transfer hydrogenation of bio-derived platform molecules // *RSC Advances*. – 2014. – T. 4, № 19. – C. 9730-9736.
304. 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» // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2021. – T. 14, № 1. – C. 1-14.
305. Taran O., Sychev V., Kuznetsov B. γ -Valerolactone as a promising solvent and basic chemical product: catalytic synthesis from plant biomass components // *Catalysis in Industry*. – 2021. – T. 13, № 3. – C. 289-308.

306. Sychev V. V., Taran O. P., Kuznetsov B. N. The Application of Ru-Containing Catalysts in the Reductive Processing of Lignin and Lignocellulosic Biomass // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* – 2023. – T. 16, № 2. – C. 202-215.
307. Taran O. P., Descorme C., Polyanskaya E. M., Ayusheev A. B., Besson M., Parmon V. N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solutions. III: Wet air oxidation of phenol over oxidized carbon and Ru/C catalysts // *Catalysis in Industry.* – 2013. – T. 5, № 2. – C. 164-174.
308. Tewari P. H., Campbell A. B. Temperature dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1976. – T. 55, № 3. – C. 531-539.
309. Sluiter J. B., Ruiz R. O., Scarlata C. J., Sluiter A. D., Templeton D. W. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 2010. – T. 58, № 16. – C. 9043-9053.
310. Kürschner K., A. H. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Cellulose in Hölzern und Zellstoffen A new method for the determination of cellulose in wood and pulps // *Technol. Chem. Papier. Zellstoff. Fabr.* – 1929. – T. 26. – C. 125-129.
311. Laboratory works on chemistry of wood and cellulose. / Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., A.A. L. – Moscow: Ekologiya, 1991. – 320 c.
312. Ruiz-Matute A. I., Hernández-Hernández O., Rodríguez-Sánchez S., Sanz M. L., Martínez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses // *Journal of Chromatography B.* – 2011. – T. 879, № 17. – C. 1226-1240.
313. Kim J.-Y., Oh S., Hwang H., Kim U.-J., Choi J. W. Structural features and thermal degradation properties of various lignin macromolecules obtained from poplar wood (*Populus alba*) // *Polymer Degradation and Stability.* – 2013. – T. 98, № 9. – C. 1671-1678.
314. Park S., Baker J. O., Himmel M. E., Parilla P. A., Johnson D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnology for Biofuels.* – 2010. – T. 3, № 1. – C. 10.
315. Gromov N. V., Medvedeva T. B., Taran O. P., Bukhtiyarov A. V., Aymonier C., Prosvirin I. P., Parmon V. N. Hydrothermal Solubilization–Hydrolysis–Dehydration of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural Over Solid Acid Carbon Catalysts // *Topics in Catalysis.* – 2018. – T. 61, № 18. – C. 1912-1927.
316. Wertheim G. K., DiCenzo S. B. Cluster growth and core-electron binding energies in supported metal clusters // *Physical Review B.* – 1988. – T. 37, № 2. – C. 844-847.

317. Kazachenko A. S., Miroshnikova 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. – T. 11, № 8. – C. 970.
318. Bykova M. V., Ermakov D. Y., Khromova S. A., Smirnov A. A., Lebedev M. Y., Yakovlev V. A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol // *Catalysis Today*. – 2014. – T. 220-222. – C. 21-31.
319. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M. T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55, № 29. – C. 8164-8215.
320. Kim J.-Y., Park J., Kim U.-J., Choi J. W. Conversion of Lignin to Phenol-Rich Oil Fraction under Supercritical Alcohols in the Presence of Metal Catalysts // *Energy & Fuels*. – 2015. – T. 29, № 8. – C. 5154-5163.
321. Boonyasuwat S., Omotoso T., Resasco D. E., Crossley S. P. Conversion of Guaiacol over Supported Ru Catalysts // *Catalysis Letters*. – 2013. – T. 143, № 8. – C. 783-791.
322. Omotoso T., Boonyasuwat S., Crossley S. P. Understanding the role of TiO₂ crystal structure on the enhanced activity and stability of Ru/TiO₂ catalysts for the conversion of lignin-derived oxygenates // *Green Chemistry*. – 2014. – T. 16, № 2. – C. 645-652.
323. Quesada-Medina J., López-Cremades F. J., Olivares-Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the delta-value theory // *Bioresource Technology*. – 2010. – T. 101, № 21. – C. 8252-8260.
324. Takahara I., Saito M., Inaba M., Murata K. Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts // *Catalysis Letters*. – 2005. – T. 105, № 3. – C. 249-252.
325. Ullah N., Odda A. H., Liang K., Kombo M. A., Sahar S., Ma L.-B., Fang X.-X., Xu A.-W. Metal–acid nanoplate-supported ultrafine Ru nanoclusters for efficient catalytic fractionation of lignin into aromatic alcohols // *Green Chemistry*. – 2019. – T. 21, № 10. – C. 2739-2751.
326. Liu X., Li H., Xiao L.-P., Sun R.-C., Song G. Chemodivergent hydrogenolysis of eucalyptus lignin with Ni@ZIF-8 catalyst // *Green Chemistry*. – 2019. – T. 21, № 6. – C. 1498-1504.
327. Anderson E. M., Katahira R., Reed M., Resch M. G., Karp E. M., Beckham G. T., Román-Leshkov Y. Reductive Catalytic Fractionation of Corn Stover Lignin // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2016. – T. 4, № 12. – C. 6940-6950.

328. Schutyser W., Van den Bosch S., Renders T., De Boe T., Koelewijn S. F., Dewaele A., Ennaert T., Verkinderen O., Goderis B., Courtin C. M., Sels B. F. Influence of bio-based solvents on the catalytic reductive fractionation of birch wood // *Green Chemistry*. – 2015. – T. 17, № 11. – C. 5035-5045.
329. Ouyang X., Huang X., Zhu J., Boot M. D., Hensen E. J. M. Catalytic Conversion of Lignin in Woody Biomass into Phenolic Monomers in Methanol/Water Mixtures without External Hydrogen // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – T. 7, № 16. – C. 13764-13773.
330. Tekin K., Hao N., Karagoz S., Ragauskas A. J. Ethanol: A Promising Green Solvent for the Deconstruction of Lignocellulose // *ChemSusChem*. – 2018. – T. 11, № 20. – C. 3559-3575.
331. Kim J.-Y., Oh S., Hwang H., Cho T.-s., Choi I.-G., Choi J. W. Effects of various reaction parameters on solvolytic depolymerization of lignin in sub- and supercritical ethanol // *Chemosphere*. – 2013. – T. 93, № 9. – C. 1755-1764.
332. Galkin M. V., Samec J. S. M. Selective Route to 2-Propenyl Aryls Directly from Wood by a Tandem Organosolv and Palladium-Catalysed Transfer Hydrogenolysis // *ChemSusChem*. – 2014. – T. 7, № 8. – C. 2154-2158.
333. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – T. 6, № 3. – C. 994-1007.
334. Sun S., Sun S., Cao X., Sun R. The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials // *Bioresource Technology*. – 2016. – T. 199. – C. 49-58.
335. Teacă C. A., Roşu D., Bodîrlău R., Roşu L. Structural Changes in Wood under Artificial UV Light Irradiation Determined by FTIR Spectroscopy and Color Measurements – A Brief Review // *BioResources*. – 2013. – T. 8(2). – C. 1478-1507.
336. Shi J., Yang Q., Lin L., Peng L. Fractionation and characterization of physicochemical and structural features of corn stalk hemicelluloses from yellow liquor of active oxygen cooking // *Industrial Crops and Products*. – 2013. – T. 44. – C. 542-548.
337. Cheng S., Huang A., Wang S., Zhang Q. Effect of Different Heat Treatment Temperatures on the Chemical Composition and Structure of Chinese Fir Wood. // *BioResources*. – 2016. – T. 11, № 2. – C. 4006-4016.
338. Shi J., Xing D., Lia J. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry from Wood Forming Tissue under Inclined Treatment // *Energy Procedia*. – 2012. – T. 16. – C. 758-762.
339. Šturcová A., His I., Apperley D. C., Sugiyama J., Jarvis M. C. Structural Details of Crystalline Cellulose from Higher Plants // *Biomacromolecules*. – 2004. – T. 5, № 4. – C. 1333-1339.

340. Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Chudina A. I., Kuznetsov B. N. Experimental and Mathematical Optimization of the Peroxide Delignification of Larch Wood in the Presence of MnSO_4 Catalyst // *Catalysis in Industry*. – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 265-272.
341. Янг К. Л., Янг А. С., Аки С. К. Водород и дейтерий. Т. 5-6 (Растворимость) // Серия по растворимости. – 1984. – С. 646.
342. Maximov A., Zolotukhina A., Murzin V., Karakhanov E., Rosenberg E. Ruthenium Nanoparticles Stabilized in Cross-Linked Dendrimer Matrices: Hydrogenation of Phenols in Aqueous Media // *ChemCatChem*. – 2015. – Т. 7, № 7. – С. 1197-1210.
343. Takagi Y., Naito T., Nishimura S. The Hydroxide-Blacks of Ruthenium and Rhodium as Catalysts for the Hydrogenation of Organic Compounds. I. Their Catalytic Activity and Selectivity in the Hydrogenation of Some Aromatic Compounds // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1965. – Т. 38, № 12. – С. 2119-2122.
344. Maximov A. L., Zolotukhina A. V., Mamedli A. A., Kulikov L. A., Karakhanov E. A. Selective Levulinic Acid Hydrogenation in the Presence of Hybrid Dendrimer-Based Catalysts. Part I: Monometallic // *ChemCatChem*. – 2018. – Т. 10, № 1. – С. 222-233.

Приложения

Приложение А. Литературные данные

Приложение А.1 – Примеры деполимеризации лигнина на твердых Ru-катализаторах.

№	Субстрат	Катализатор	Раствори- тель	T, °C	t, ч.	H ₂ , МПа	Жидкие продукты, мас.%	Выход мономеров мас.%	П ¹	Ссылка
1	Лигнин березы	1%Ru/Sep	Этанол	260	6	-	66,0	6,6	0,02	[158]
2		3%Ru/ZSM- 5/Al ₂ O ₃					78,0	7,4	0,02	
3		3%Ru/Sib					76,0	10,0	0,03	
4	Лигнин березы	3%Ru/S4-O20- MA	Этанол	260	6	-	81,0	36,0	0,12	[160]
5	Лигнин сосны	Ru-W/Sn-AlOx	Диоксан:М етанол (5:1)	300	12	2	94,3	15,7	0,07	[159]
6	Лигнин кукурузы	5%Ru/C	метанол	160 (СВЧ)	0.5	-	91,1	13,4	1,34	[164]
7	Лигнин березы	1.5%Ru@NCM -800	Этанол	300	2	1	-	30,6	0,77	[162]
8		5%Ru/C						15,7	0,39	
9	Лигнин сосны	5%Ru/C+MgO/ ZrO ₂	Этанол	350	1	1 ²	57,0	18,3	0,92	[165]
10		5%Ru/C					56,6	10,9	0,55	
11	Лигнин сосны	5%Ru/C	Метанол	260	4	4	26,9	6,12	0,08	[166]
12		5%Ru/C + NaOH					59,7	12,7	0,16	
13	Лигнин березы	Ru/C	Метанол	280	2	1	-	17,7	0,44	[163]
14		Ru/NCM-10					-	40,7	1,02	

¹ – производительность m_{мономер}/(m_{катализатор}*ч⁻¹), ² – в среде N₂

Приложение А.2 – Примеры ВКФ лигноцеллюлозной биомассы на твердых Ru-катализаторах.

№	Субстрат	Катализатор	Раствори- тель	T, °C	t, ч.	H ₂ , МПа	Жидкие продукты, мас. %	Выход мономеров мас. %	П ¹	Ссылка
1	Древесина березы	Ru/C	Вода/ метанол 3/7	250	8	2	-	41,4	0,26	[167]
2	Древесина березы	Ru/C	Метанол	235	3	3	-	50,5	1,68	[168]
3	Ель	Ru/C					-	14,4	0,48	
4	Древесина березы	Ru/C	Метанол	250	6	3	-	52,0	0,58	[21]
5	Древесина ели	3RS450	Этанол	225	3	4	36,0	26,0	0,87	[169]
6		3RS400					32,5	30,0	1,00	
7		3RS					30,0	22,0	0,73	
8	Древесина черной акации	Ru/C	Метанол	235	4	4	22,0	8,0	0,13	[170]
9	Кора черной акации	Ru/C					33,0	4,0	0,07	
10	Бук	Ru/C	Метанол	250	15	4	-	47,2	0,31	[171]
11	Тополь	Ru/C					-	78,3	0,52	
12	Эвкалипт	Ru/C	Бутанол:вод а (1:1)	200	2	3	-	49,0	2,45	[172]
13	Костра льна	3RS450	Этанол	225	3	4	42,5	11,7	0,39	[161]
14		1RS450					44,5	10,0	0,33	
15		3RS500g					41,0	6,0	0,20	
16		3RS400					41,5	10,9	0,36	
17		3RSg					39,8	5,4	0,18	

№	Субстрат	Катализатор	Раствори- тель	Т, °С	t, ч.	Н ₂ , МПа	Жидкие продукты, мас.%	Выход мономеров мас.%	П ¹	Ссылка
18	Древесина березы	Ru/CNT	Метанол	220	4	3	-	46,0	1,15	[173]
19	Эвкалипт							45,0	1,13	
20	Тополь							39,0	0,98	
21	Бук							40,0	1,00	
22	Мискантус							23,0	0,58	
23	Ель							16,0	0,40	
24	Древесина березы	Ru/C	Метанол	250	3	3	-	48,0	1,60	[131]

¹ – производительность $m_{\text{мономер}}/(m_{\text{катализатор}} \cdot \text{ч}^{-1})$

Приложение А.3 – Твердые катализаторы для получения ГВЛ из ЛК и АЛ.

№	Субс трат	металл	Катализатор	Субс трат/ кат. г.	Растворитель/ Источник водорода	Т°С	Р Н ₂ , МПа	Время , ч.	Выход %	Производителе льность,г ГВЛ/(г Кат • ч)	Ссылка
1	ЛК	Ru	5%Ru/C	20,0	изобутанол/Н ₂	130	1,2	2,6	98,3	6,5	[267]
2					1.4-диоксан/ Н ₂				95,9	6,4	
3					Этанол-Н ₂ О/Н ₂				89,1	5,9	
4					Н ₂ О/Н ₂				86,2	5,7	
5					метанол/Н ₂				84,4	5,6	
6					этанол /Н ₂				61,1	5,1	
7					1-бутанол/Н ₂				39,7	2,6	
8					5%Ru/C+MW*				20,0	изопропанол	
9			5%Ru/C	-	3,0	100,0	5,8				
10			Ru/ZrSMS	1,16	Н ₂ О/Н ₂	70	0,5	4,0	95,6	0,1	[274]
11			Ru/MCM-41						84,1	0,1	
12			Ru/TiO ₂ -0.4	1,16	Н ₂ О/Н ₂	30	1,0	0,5	96,0	19,2	[275]
13			Ru/TiO ₂ -C						18,8	3,8	
14			Ru/TiO ₂ -0.4						98,1	6,5	
15			Ru/TiO ₂ -0.4			10	1,0	3,0	87,6	2,9	
16	ЭЛ		5%Ru/C	4,81	изопропанол	80	-	9,0	93,0	0,3	[281]
17	ЛК		5%Ru/C	11,6	триэтиламин/ МК	160	-	3,0	80,8	2,7	[276]
18		Pd	5%Pd/C+MW ¹ + КОН	11,6	этанол /Н ₂	160	-	3,0	86,0	2,9	[283]

№	Субс трат	металл	Катализатор	Субс трат/ кат. г.	Растворитель/ Источник водорода	Т°С	Р Н ₂ , МПа	Время , ч.	Выход %	Производителе льность,г ГВЛ/(г Кат • ч)	Ссылка
19	ЛК	Ni	NiO-523	5,8	1,4-диоксан/H ₂	120	2,0	4,0	99,9	1,3	[260]
20			Ni-Mo/C	20,0	1,4-диоксан/H ₂	200	10,0	2,0	100,0	8,7	[284]
21					H ₂ O/H ₂				78,9	6,8	
22	ЭЛ		Ni-Fe0.5/C	2,50	H ₂ O/H ₂	100	4,0	6,0	99,0	0,3	[285]
23	ЛК		Ni/Al ₂ O ₃	9,9	изопропанол/ H ₂	200	5,0	6,0	34,0	0,5	[286]
24					H ₂ O/H ₂				57,0	0,8	
25					без раств./ H ₂				92,0	1,3	
26	МЛ		Ni ₁ Zr ₁ O	3,00	H ₂ O/H ₂	150	0,3	3,0	96,9	0,7	[287]
27	ЭЛ		Ni Ренея®	4,81	изопропанол	25	-	9,0	99,0	0,4	[281]
28	ЛК	Cu	Cu–ZrO ₂	10,0	H ₂ O/H ₂	200	3,5	5,0	100,0	1,7	[225]
29			Cu–Al ₂ O ₃						100,0	1,7	
30			Cu–ZrO ₂		Метанол/H ₂				90,0	1,6	
31			Cu–Al ₂ O ₃						86,0	1,5	
32			CuAg/Al ₂ O ₃	2,00	ТГФ/H ₂	140	1,4	4,0	100,0	0,4	[217]
33			Cu/(AC)	0,31	изопропанол	220	-	5,0	89,9	0,1	[288]
34			Cu/ZrO ₂ –OG	8,71	H ₂ O/МК	200		5,0	100,0	1,5	[221]
35			NiCu	NiCu/SiO ₂	4,74	1,4- диоксан/МК		265	4,0	92,0	1,4

№	Субс трат	металл	Катализатор	Субс трат/ кат. г.	Растворитель/ Источник водорода	T°С	Р Н ₂ , МПа	Время , ч.	Выход %	Производи тельность,г ГВЛ/(г Кат • ч)	Ссылка
36	ЭЛ	Zr	ZrO ₂	2,00	Этанол	250		3,0	81,5	0,4	[290]
37	МЛ		ZrO ₂ /SBA-15	6,51	изопропанол	150		3,0	95,0	1,6	[187]
38	ЭЛ		Zr-HBA ²	0,72		150		4,0	94,4	0,1	[292]
39			Zr-HA ³	0,72		150		5,0	88,3	0,1	[188]
40	ЛК		Al ₇ Zr ₃	1,61		220		4,0	83,0	0,3	[293]
41	ЭЛ		Zr ₁ B ₁	2,00		200		4,0	88,5	0,3	[237]
42			ZrFeO(1:3)-300	3,25		230		0,5	87,2	4,0	[293]
43			Zr-TMPA ⁴	0,72		160		8,0	96,2	0,1	[294]
44	ЛК		Zr-Al-Beta	1,44		190		6,0	95,0	0,2	[295]
45	Глюк оза		Zr-Al-Beta	3,93		190		8,0	24,0	0,5	[296]
46	ЭЛ	Hf	Zr-KIT-5	1,44	180	6,0		96,0	0,2	[297]	
47			PPOA-Hf ⁵	2,00	160	6,0		85,0	0,2	[298]	
48			Hf-DUT67 ⁶	2,00	160	4,0		90,5	0,3	[299]	
49		Cs	20CS-15	1,00	без раств./H ₂	200		1,0	96,4	0,7	[300]
50	ЛК	AgNi	Ag–Ni/ZrO ₂	9,99	H ₂ O/МК	200		5,0	99,0	1,7	[303]
51		Mg	MgO-Al ₂ O ₃	4,28	без раств. /МК	270		3,0	98,0	1,2	[302]
52		Au	Au/ZrO ₂	11,61	H ₂ O/МК	150		5,0	97,0	1,9	[301]

¹ – СВЧ нагрев

² –Metalлоорганический каркас на основе калиевой соли 4-гидроксibenзойной кислоты

³ –Metalлоорганический каркас на основе гуминовых кислот

⁴ – Триметафосфат циркония

⁵ – Гафний в форме фосфоната

⁶ –Metalлоорганический каркас на основе 2,5-тиофендикарбоксилата