

УДК 547.458, 544.478

ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛИТА ИЗ КСИЛАНА ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА СИБУНИТ-4®

© А.М. Скрипников^{1,2*}, В.А. Голубков^{1,2}, В.В. Сычев^{1,2}, И.П. Иванов¹, О.П. Таран^{1,2}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, and-skripnikov@yandex.ru

² Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск,
660041, Россия

Одностадийное получение ксилита из ксилана представляется более экологически безопасным и экономически привлекательным, благодаря отсутствию промежуточных стадий очистки и подготовки сырья. Для данного процесса были синтезированы бифункциональные катализаторы, содержащие нанодисперсные частицы рутения (0.5–3%) на углеродном носителе Сибунит-4 с различной кислотностью (температура окисления 400–500 °С) и исследованы комплексом физико-химических методов. Отдельно рассмотрены реакции гидролиза ксилана и гидрирования ксилозы в присутствии Ru-содержащих углеродных катализаторов. Изучено влияние кислотности носителя Сибунит-4 и содержание рутения (0.5–3%) на выход продуктов гидролиза гемицеллюлозы и гидрирования моносахарида соответственно. Установлено, что наиболее активным в процессе гидролиза ксилана и гидрирования ксилозы является катализатор с содержанием рутения 2% и с температурой окисления углеродного носителя 450 °С, обеспечивающей максимальную кислотность носителя. В одностадийном процессе гидролиза-гидрирования ксилана в мономерные продукты в присутствии катализатора 2RuSib450 реакция гидролиза ксилана протекает медленнее, чем реакция гидрирования ксилозы, при этом образуется большое количество пропиленгликоля и этиленгликоля, указывающее на низкую селективность катализатора по отношению к ксилиту, выход которого не превышает 6 мас.%. В одностадийном процессе гидролиза-переноса водорода в комбинации H₂SO₄ и 2RuSib450 в растворе изопропанол-вода из ксилана был получен ксилит с высоким выходом (89 мас.%). Небольшое содержание H₂SO₄ (0.05 мас.%) позволяет проводить процессы в оборудовании из стандартной нержавеющей стали вместо коррозионностойких сплавов.

Ключевые слова: ксилан, ксилоза, ксилит, катализ, гидролиз, гидрирование, изопропанол, рутений, Сибунит-4.

Для цитирования: Скрипников А.М., Голубков В.А., Сычев В.В., Иванов И.П., Таран О.П. Получение ксилита из ксилана древесины березы на бифункциональных Ru-содержащих катализаторах на основе углеродного материала Сибунит-4® // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. 112–124. DOI: 10.14258/jcprm.20240415963.

Введение

Ксилит – многоатомный спирт с низким гликемическим индексом, обладающий высокой сладостью, сопоставимой с сахарозой, но при этом на 40% менее калорийный [1, 2]. Находит широкое применение в пищевой, косметической и фармакологической промышленности [3].

Традиционное получение ксилита включает в себя несколько стадий: кислотный гидролиз растительного сырья, очистка ксилозосодержащего гидролизата и последующее гидрирование ксилозы на металлических катализаторах. Наиболее используемый катализатор – никель Ренея (давление H₂ 50–60 бар и температура 140–200 °С) [4, 5]. Преимущество его применения связано с низкой стоимостью, простотой использования в реакторах периодического действия, высокой активностью и селективностью [6, 7]. Основным недостатком этого катализатора является быстрая дезактивация из-за накопления органических примесей на поверхности катализатора. Наряду с этим Ni обладает токсичными свойствами [8].

Альтернативой данному катализатору является применение благородных металлов (Pt, Pd, Ru) на различных носителях [9]. Частицы Ru, нанесенные на различные подложки, имеют преимущества из-за превосходных селективности и стабильности в реакции гидрирования ксилозы до ксилита. В качестве носителя

* Автор, с которым следует вести переписку.

используют TiO_2 [10, 11], цеолиты [12, 13], силикаты [14] и углеродные материалы (углеродные нанотрубки, активированный углерод, графит) [15, 16].

Углеродные материалы известны как термо- и водостойкие носители, обладающие высокой устойчивостью к воздействию кислот и щелочей и превосходной стабильностью, при этом могут быть произведены из любого углеродсодержащего сырья путем пиролиза с физической или химической активацией для создания пористой структуры. В данной работе в качестве носителя активного металла был выбран графитоподобный углеродный материал Сибунит-4®, обладающий мезопористой структурой, устойчивостью в гидротермальных условиях и содержащий на поверхности кислородсодержащие функциональные группы, ответственные за распределение наночастиц Ru и его кислотные свойства [17].

Превращение ксилана в ксилит, во-первых, требует деполимеризации полисахарида до ксилозы, а во-вторых – восстановление ксилозы в ксилит. Два этих индивидуальных процесса хорошо изучены [8, 18]. Одностадийный процесс превращения полисахаридов в многоатомные спирты представляется более экологически и экономически привлекательным, благодаря отсутствию промежуточных стадий очистки и подготовки сырья. Получение полиолов из целлюлозы хорошо изучено, однако работ по одностадийному получению ксилита из ксилана намного меньше.

В работе [19] протестированы металлические катализаторы на различных носителях. Исследовано влияние нескольких факторов, таких как влияние носителя, природы металла и его содержания, количество катализатора, давление водорода и температура реакции. Результаты показали, что ксилит может быть получен из ксилана с выходом, близким к 80%, в одну стадию за 2 ч эксперимента с использованием нанесенного на углеродные нанотрубки Ru (содержание металла 0.4%) при 170 °C и 50 бар H_2 .

Одностадийное получение ксилита из ксилана показано в работе [20] в присутствии H_2SO_4 и Ru/C. В качестве растворителя использовали смесь изопропанола и воды, поскольку выход ксилита при использовании указанной смеси был выше, чем при использовании чистых растворителей. Вода способствует гидролизу гемицеллюлозы в ксилозу, а изопропанол служит источником водорода для восстановления ксилозы до ксилита. Выход ксилита составил более 80% при температуре 140 °C за 3 ч эксперимента. При использовании эквивалентного количества твердой кислоты (Amberlyst-15) удалось получить ксилит с выходом 36%.

В [21] использовали комбинацию гетерополикислот или органической кислоты и Ru/C. Молочная кислота или фосфорно-вольфрамовая кислоты в сочетании с Ru/C давали около 70% выхода ксилита за 3 ч при использовании H_2 в качестве восстановителя. При использовании изопропанола в качестве восстановителя фосфорно-вольфрамовая кислота и Ru/C давали высокий выход ксилита (82%), в то время как при использовании молочной кислоты выход ксилита не превышал 20%.

Целью данной работы являлось установление влияния кислотности углеродных катализаторов на основе Сибунит-4 и содержания рутения на конверсию ксилана, выделенного из древесины березы, до ксилита в одностадийном методе гидролиза-восстановления.

Экспериментальная часть

Получение ксилана из древесины березы. Ксилан получали щелочной экстракцией из древесины березы по методике [22]. Предварительно удаляли жирно-восковые вещества водно-этанольной смесью. Затем проводили экстракцию 4% водным раствором щелочи (гидромодуль 40, продолжительность 6 ч, перемешивание). Раствор отделяли от осадка фильтрованием, нейтрализовали уксусной кислотой и осаждали ксилан 96% этанолом. Ксилан отделяли центрифугированием и сушили в лиофильной сушилке до постоянной массы.

Синтез катализаторов Ru/C. Углеродные материалы были приготовлены из коммерческого мезопористого углеродного материала Сибунит®-4 (Центр новых химических технологий ФИЦ Институт катализа СО РАН). Предварительно углеродный материал промывали горячей деионизированной водой для удаления возможных примесей металлов и высушивали в токе аргона при 150 °C. Для увеличения содержания кислотных групп носителя механически измельченные гранулы Сибунит-4 (фракция 56–94 мкм) окисляли влажной воздушной смесью (20 об.% O_2 в Ar) в течение 4 ч при заданной температуре (400, 450 или 500 °C) [15]. Окисленные носители обозначали как SibNNN, где NNN – температура окисления.

Рутениевые катализаторы на основе исходного и окисленных образцов Сибунит-4 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 далее при 60 °C в течение 12 ч. Образцу давали остыть до комнатной температуры в

атмосфере водорода и затем пассивировали газовой смесью 1% O_2 в N_2 (поток 200 мл/мин, 0.5 ч) [15]. Катализаторы с нанесенным рутением обозначали как $XRuSibNNN$, где X – номинальная массовая доля рутения, NNN – температура окисления.

Физико-химическое исследование катализаторов. Текстульные свойства образцов определяли по изотермам адсорбции N_2 при 77 К на установке ASAP-2020 Plus (Micromeritics, США).

Кислотность катализатора была исследована методом определения рН точки нулевого заряда ($pH_{тнз}$) способом Зеренсена де Брюина [23]. Для определения количества кислотных групп применялось обратное титрование. К образцу (≈ 100 мг) приливали раствор NaOH (5 мл, 0.1 М), выдерживали, затем фильтровали, промывая до нейтральной реакции. Фильтрат титровали раствором HCl (0.05 М). Количество кислых групп определяли как разность между количеством загруженной щелочи и затраченной на нейтрализацию кислоты.

Исследование структуры и микроструктуры катализаторов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения на электронном микроскопе ThemisZ с ПЗС матрицей Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Изображения обрабатывались с помощью программы ImageJ. Для каждого катализатора Ru/C был получен набор значений размера частиц (около 220–250), получены средние и стандартное отклонение распределения частиц по размерам.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на фотоэлектронном спектрометре SPEC (Германия) с использованием полусферического анализатора PHOIBOS-1500MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500.

Каталитические испытания. Каталитические испытания в реакциях гидролиза ксилана, выделенного щелочной экстракцией из древесины березы, и гидрирования ксилозы (99% PanReac) проводили в автоклаве Autoclave Engineers (USA) объемом 100 мл с лопастной мешалкой и возможностью пробоотбора.

Гидролиз ксилана, выделенного щелочной экстракцией из древесины березы, проводили при температуре 160 °С при скорости перемешивания 800 об./мин. К 0.34 г полисахарида добавляли 0.17 г катализатора, заливали 34 мл воды. Реактор с реакционной смесью продували 3 раза аргоном.

Каталитическое гидрирование ксилозы проводили по аналогии с методикой, описанной в [24]. В реактор приливали 20% раствор ксилозы объемом 34 мл и добавляли 0.17 г катализатора. Продували 3 раза аргоном при комнатной температуре, затем создавали давление водородом 5.5 МПа. Включали перемешивание 800 об./мин и нагревали до 120 °С.

Гидролиз-гидрирование ксилана, выделенного щелочной экстракцией из древесины березы, проводили в оптимальных условиях по методике [19]. К 0.075 г ксилана добавляли 0.03 г катализатора, заливали 30 мл воды. Продували аргоном, затем создавали давление 5 МПа. Включали перемешивание и нагревали до 170 °С.

Гидролиз-гидрирование ксилана в одностадийном процессе с использованием изопропанола в качестве донора водорода проводили по аналогии с [20] во вращающемся стальном автоклаве (11 об./мин) с фторопластовой вставкой объемом 35 мл. Реактор загружали 0,225 г. ксилана, 0.075 г. катализатора, 12 мл воды, 12 мл изопропанола и 21 мкл 96% H_2SO_4 и нагревали до 140 °С.

Содержание продуктов конверсии ксилана определяли методом ВЭЖХ. Концентрации ксилозы, ксилита, этиленгликоля и пропиленгликоля на приборе Agilent® 1260 Infinity II, RID, колонка Rezex® «RPM-Monosaccharide» 7.8×300 мм; температура колонки – 70 °С, температура детектора – 40 °С, поток – 600 мкл/мин, элюент – деионизированная вода. Концентрации левоулиновой и муравьиной кислот, 5-гидроксиметилфурфурола и фурфурола определяли методом ВЭЖХ на приборе Милихром А-02 («ЭкоНова», Россия), оснащенном УФ-детектором (регистрация при $\lambda = 190, 210, 230, 260$ нм) и хроматографической колонкой «Диасфер-250-ПА», 5 мкм, 2×75 мм («ЭкоНова», Россия), элюент А – H_2O , Б – 85 об.% 0.075 М $LiClO_4$ + 15 об.% ацетонитрила.

Обсуждение результатов

Исследование катализаторов. Окислительная обработка углеродного материала Сибунит-4 приводит к незначительному увеличению удельной площади поверхности с 375 до 400 m^2/g в ряду Сибунит-4 (исх.), Sib400, Sib450, Sib500 (табл.). Нанесение рутения приводит к незначительному уменьшению площади поверхности и объема пор, видимо, в результате блокирования пор носителя частицами металла. Этот эффект усиливается с увеличением количества рутения от 0.5 до 3 мас.%.

Исследование кислотных свойств углеродных материалов, проведенное методом кислотно-основного титрования и определения рН точки нулевого заряда ($pH_{тнз}$), показало, что увеличение температуры

окисления до 450 °С приводит к возрастанию количества кислотных групп (табл.). Повышение температуры окисления до 500 °С неблагоприятно сказывается на функционализации кислородсодержащими кислотными центрами. Нанесение рутения приводит к некоторому повышению значения $pH_{\text{тиз}}$, снижению кислотных свойств.

Нанесенные катализаторы были изучены методом ПЭМ. Характерные микрофотографии и гistogramмы распределения частиц по размерам приведены на рисунке 1 на примере 2RuSib450, результаты измерений средних размеров частиц рутения приведены в таблице.

Углеродный носитель Сибунит-4 представлен круглыми полыми глобулами с текстурой графитоподобного материала [25]. Наночастицы Ru распределены неравномерно. В центре глобул Сибунит-4 имеются области, содержащие малое количество частиц Ru, но имеются и зоны с высокой концентрацией, в основном на внешней поверхности зерен.

Размеры частиц рутения зависят как от температуры окислительной обработки, так и от содержания металла. Для носителя Sib450 наблюдается увеличение средних размеров частиц с повышением содержания металла. Стоит отметить, что увеличение размера частиц не кратно увеличению содержания металла, это означает, что увеличение размеров конкурирует с образованием новых частиц.

Зависимость размеров частиц от окислительной обработки при постоянном содержании Ru сложнее, средние размеры возрастают в следующем ряду: 2RuSib450 < 2RuSib400 < 2RuSib = 2RuSib500. То есть обработка при 400 и 450 °С ведет к снижению размеров частиц по сравнению с исходным носителем, дальнейшее повышение температуры окисления до 500 °С приводит к увеличению размеров.

Полученные катализаторы были изучены методом РФЭС. В обзорных фотоэлектронных спектрах носителей и катализаторов наблюдаются интенсивные линии характерные для углерода (C1s и $CKVV$), кислорода (O2s, O1s и O_{KLL}) и низкоинтенсивные пики рутения (Ru3d и Ru3p) в спектрах катализаторов. Отличий в спектрах C1s в серии разработанных катализаторов не наблюдается. Согласно литературным данным, в области значений $E_{\text{св}} = 531.2\text{--}531.5$ эВ лежат пики для кислорода в составе карбонильных или карбоксильных групп. Для области значений $E_{\text{св}} > 532.7$ эВ характерны пики для гидроксильных и сложноэфирных групп [26, 27]. На спектрах Ru3d_{5/2} в области 270–282 эВ присутствует пик, асимметрия которого говорит о наличии рутения в степенях окисления Ru⁰ и Ru⁴⁺.

Из полученных данных ПЭМ и РФЭС можно сделать предположение, что рутений находится в состоянии наночастиц со структурой «ядро-оболочка». На внешней поверхности находится RuO₂, внутри металлический Ru. С увеличением количества вводимого рутения растет и доля его металлического состояния.

Исследования процессов конверсии ксилана до ксилита в присутствии Ru-содержащих углеродных материалов Сибунит-4. Для получения более детального представления о влиянии свойств катализаторов на индивидуальные реакции в одностадийном процессе конверсии ксилана до ксилита отдельно были рассмотрены реакции гидролиза ксилана и гидрирования соответствующего моносахарида ксилозы в присутствии каталитических систем на основе углерода Сибунит-4. Возможная схема трансформации ксилана представлена на рисунке 2.

Кислотные свойства и текстурные характеристики носителей и катализаторов, размер частиц и электронное состояние Ru

Носитель / катализатор	Количество кислотных групп, ммоль/г	$pH_{\text{тиз}}$	Текстурные характеристики			Размеры частиц Ru ^a , нм	Доля металл. Ru, % ^b
			S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{порег} , см ³ /г	D _{порег} , нм		
Сибунит-4 (исх.)	0.12	7.54	375	0.55	5.87	—	—
Sib400	0.27	6.34	378	0.52	5.70	—	—
Sib450	0.30	5.33	380	0.53	5.66	—	—
Sib500	0.24	6.88	400	0.51	5.94	—	—
0.5RuSib450	—	6.54	371	0.53	5.81	1.2±0.2	27
1RuSib450	—	6.61	368	0.52	5.84	1.3±0.4	29
2RuSib450	—	6.75	341	0.50	5.88	1.6±0.4	30
3RuSib450	—	6.89	358	0.55	6.17	2.0±0.4	32
2RuSib	—	7.87	320	0.43	5.49	2.3±0.6	31
2RuSib400	—	7.12	333	0.48	5.80	1.6±0.4	23
2RuSib500	—	7.81	345	0.51	5.99	2.3±0.6	21

Примечание. ^a среднее и стандартное отклонение распределения частиц по размерам; ^b доля рутения в металлическом состоянии (Ru⁰), по данным РФЭС.

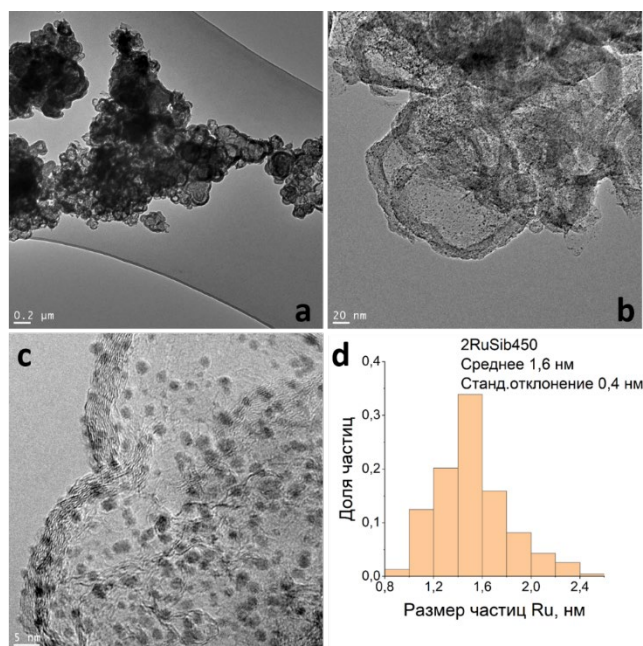


Рис. 1. Микрофотографии катализатора 2RuSib450 (a, b, c) и гистограмма распределения частиц Ru по размерам (d)

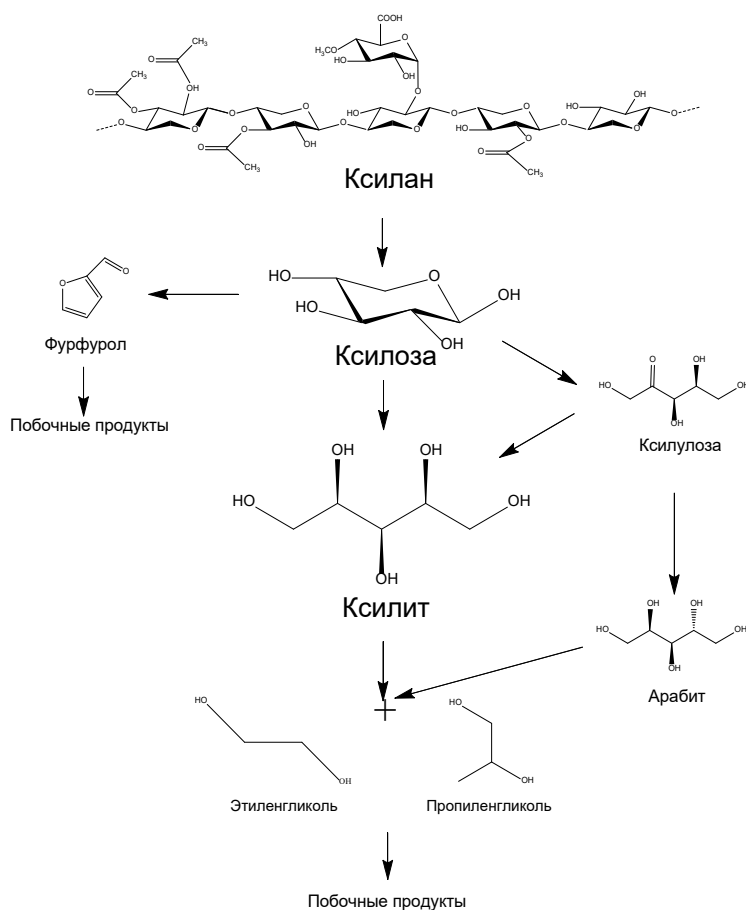


Рис. 2. Схема трансформации ксилана

Влияние кислотности Сибунит-4 на выход продуктов гидролиза ксилана. При гидролизе ксилана на изучаемых катализаторах наблюдается образование соответствующего мономера – ксилозы (рис. 3а), а также продукта его дегидратации фурфурола (рис. 3б). В заметных количествах присутствует леволиновая кислота (ЛК) (рис. 3с). Образование ЛК возможно из фурфуролового спирта (ФС). Химическая природа

образования ФС в изучаемой системе остается неясной, но стоит отметить, что реакция диспропорционирования альдегидов в карбоновую кислоту и спирт под действием соединений рутения давно известна [28].

Среди катализаторов на основе Сибунит-4 наиболее активен в процессе гидролиза образец на основе носителя, окисленного при 450 °С (2RuSib450) (рис. 3), обладающий максимальной кислотностью (табл.). Следует отметить, что катализатор 2RuSib450 образует не самое большое количество фурфурола, но наибольшее количество ЛК (очевидно, образующейся из фурфурола). Он же обладает наименьшими по размеру частицами Ru, по данным ПЭМ, среди образцов, содержащих 2% Ru (табл.) Возможно, эти частицы служат активными центрами вышеописанного диспропорционирования карбонильных групп (обеспечивающего превращение фурфурола в ФС, который далее превращается в ЛК). Снижение выхода ЛК с увеличением продолжительности процесса гидролиза может быть обусловлено дальнейшим превращением с возможным осмолением. Что приводит к быстрой дезактивации катализатора (судя по прекращению накопления ксилозы). Хотя адсорбцию ксилозы на катализаторе с соответствующим снижением ее выхода также невозможно исключить.

На основании полученных данных в процессе гидролиза ксилана можно сделать вывод, что наиболее предпочтительной температурой окисления является 450 °С, которая обеспечивает максимальную кислотность, а следовательно, и активность катализатора в конверсии ксилана в мономерные продукты. Однако активность катализаторов на основе окисленного угля в гидролизе ксилана невысока.

Влияние кислотности Сибунит-4 на выход продуктов гидрирования ксилозы. Разработанные катализаторы показывают превосходную активность в гидрировании ксилозы, при этом наблюдается влияние кислотности носителя Сибунит-4 на скорость процесса (рис. 4). Увеличение температуры окисления носителя до 450 °С увеличивает кислотность носителя и скорость деструкции ксилозы и снижает при дальнейшем повышении температуры окисления до 500 °С. Вероятно, это связано с кислотностью носителя и, как следствие, изменением частиц рутения (табл. 1) в связи с функционализацией поверхности носителя. Более высокие выходы ксилита в присутствии наименее активного катализатора 2RuSib500 обусловлены большей селективностью из-за меньшей степени превращения целевого продукта. Анализ реакционной массы методом ГХМС показывает наличие продуктов гидрогенолиза и декарбонилирования ксилита (этиленгликоль, пропандиол и др.). Также стоит отметить наличие арабита, продукта изомеризации ксилозы [12]) в присутствии всех исследуемых катализаторов.

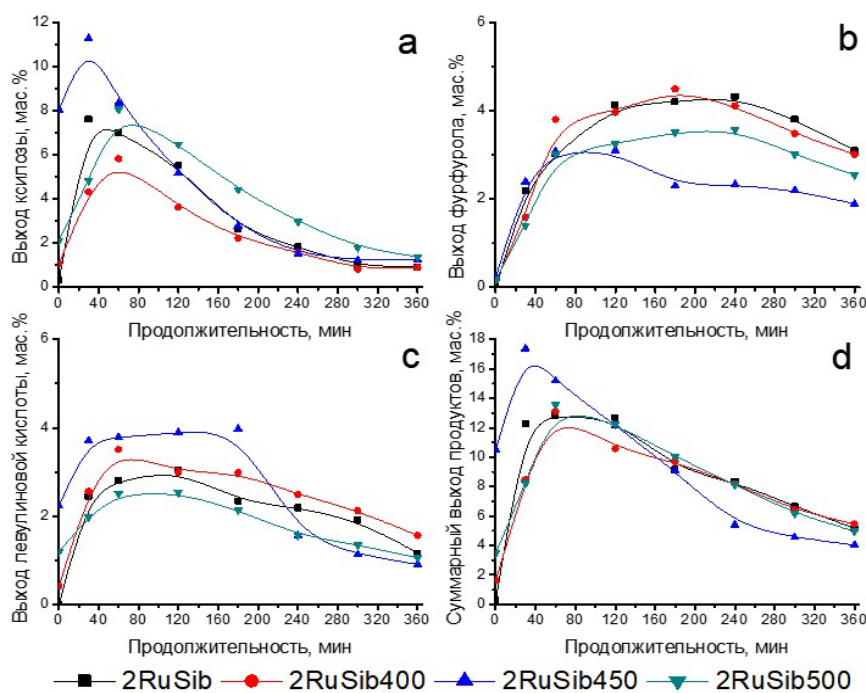


Рис. 3. Сравнение каталитической активности Ru-содержащих углеродных катализаторов различной кислотности на основе Сибунит-4, в реакции гидролиза ксилана (а – выход ксилозы, б – выход фурфурола, с – выход леволиновой кислоты, d – суммарный выход продуктов) (ксилан – 0.34 г, катализатор – 0.17 г, H₂O – 34 мл, температура 160 °С)

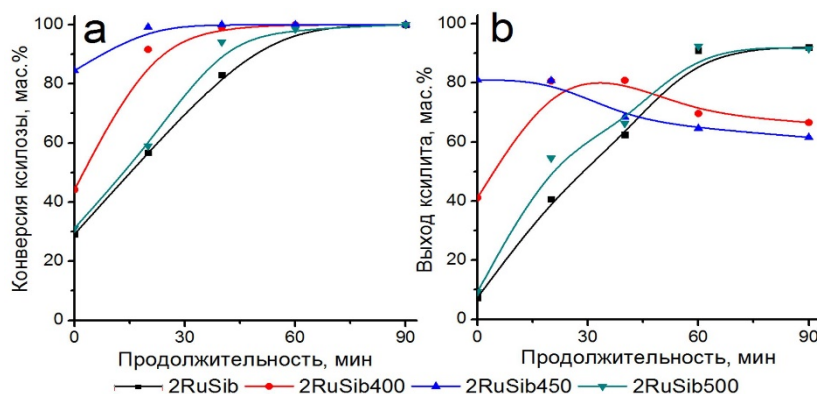


Рис. 4. Сравнение каталитической активности Ru-содержащих (2 %) углеродных катализаторов различной кислотности на основе Сибунит-4 в реакции гидрирования ксилозы до ксилита (а – конверсия ксилозы, б – выход ксилита) (20% раствор ксилозы – 34 мл, катализатор – 0.17 г, давление H_2 – 5.5 Мпа, температура – 120 °С)

Влияние содержания Ru на Сибунит-4 на выход продуктов гидрирования ксилозы. Возрастание содержания рутения в катализаторе повышает скорость деструкции ксилозы при переходе от 0.5% (0.5RuSib450) металла к 2% (2RuSib450) и далее снижает при повышении содержания рутения до 3% (3RuSib450) (рис. 5). При гидрировании ксилозы наблюдается практически полное превращение моносахарида при температуре процесса 120 °С для всех изучаемых катализаторов. Максимальный выход ксилита для наиболее активного катализатора 2RuSib450 составляет 81 мас.% в начальный период времени и быстро снижается при продолжении процесса, что связано с дальнейшими превращениями ксилита. Таким образом, наиболее активным в процессе гидрирования ксилозы является катализатор с содержанием рутения 2% (2RuSib450).

В результате установлено, что наиболее активным катализатором в отдельных процессах гидролиза и гидрирования является катализатор с максимальной кислотностью (температурой окисления 450 °С) и с содержанием Ru 2%.

Одностадийный процесс гидролиза-восстановления ксилана в ксилит. Самый активный катализатор 2RuSib450 в реакциях гидролиза и гидрирования был исследован в одностадийном процессе получения ксилита из ксилана в условиях аналогичных в работе [19] (5 МПа H_2 , 170 °С). Выход ксилита составил 1.0 мас.% за первые 20 мин эксперимента (рис. 6а) с последующим снижением до 0 мас.%, вследствие гидрогенолиза ксилита в этиленгликоль и пропиленгликоль (рис. 6 б и в). Снижение выходов гликолей с увеличением продолжительности процесса, вероятно, связано с превращением в одноатомные спирты и даже легкие алканы [29]. Также не стоит исключать снижение активности катализатора после 20 мин эксперимента.

Интенсификация процесса гидролиза путем добавления Сибунит-4, окисленного при 450 °С (Sib450), и замедление процессов гидрирования и гидрогенолиза путем соответствующего снижения Ru (суммарно масса твердых катализаторов остается постоянной, отношение 2RuSib450/Sib450 – 1/1 или 1/2) приводит к увеличению выхода продуктов до 20 мас.% (рис. 6д). Стоит отметить, что в реакционной смеси не обнаружен продукт гидролиза ксилана – ксилоза.

В результате установлено, что в каскадных реакциях конверсии ксилана в мономерные продукты в присутствии катализатора 2RuSib450 реакция гидролиза ксилана протекает медленнее, чем реакция гидрирования ксилозы (отсутствие ксилозы в реакционной массе). Наличие значительного количества этиленгликоля и пропиленгликоля по сравнению с ксилитом свидетельствует о протекании реакции гидрогенолиза ксилита в этиленгликоль и пропиленгликоль с последующим превращением гликолей в побочные продукты в данных условиях процесса. На основании полученных выше результатов можно предположить, что снижение температуры со 170 °С одностадийного процесса получения ксилита из ксилана снизит степень конверсии ксилита в побочные продукты (температура гидрирования 120 °С) (рис. 4 и 5), однако степень конверсии ксилана также снизится (температура гидролиза 160 °С) (рис. 3), что негативно скажется на выходе целевого продукта – ксилита. Таким образом, процесс одностадийного гидролиза-гидрирования ксилана на окисленном углеродном материале Сибунит-4 с нанесенными наночастицами Ru невозможно реализовать эффективно.

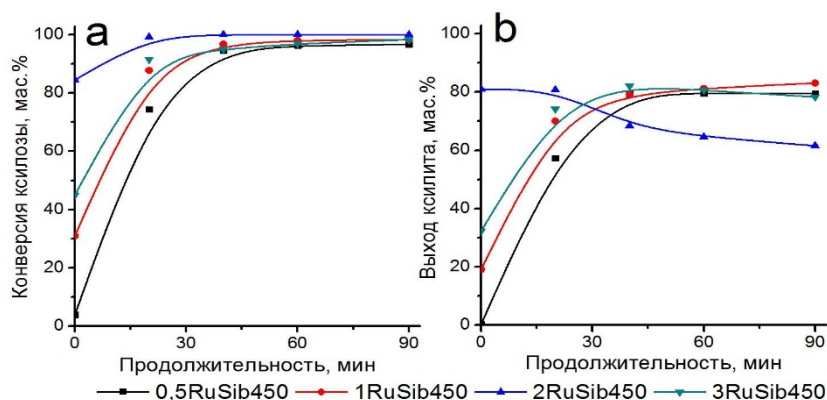


Рис. 5. Сравнение каталитической активности Ru-содержащих (0.5–3%) углеродных катализаторов на основе Сибунит-4 (температура окисления 450 °С), в реакции гидрирования ксилузы до ксилита (а – конверсия ксилузы, б – выход ксилита) (20% раствор ксилузы – 34 мл, катализатор – 0.17 г, давление H_2 – 5.5 МПа, температура – 120 °С)

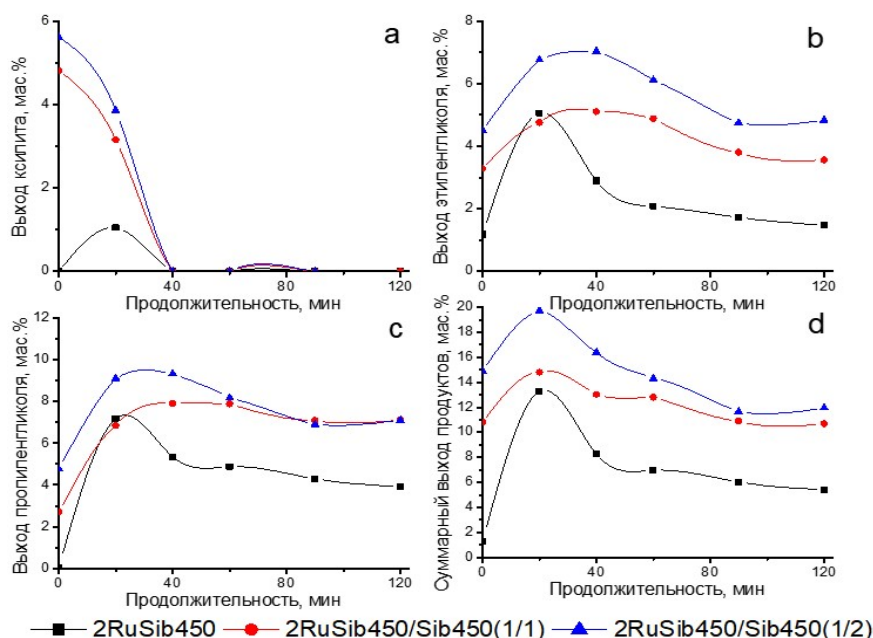


Рис. 6. Динамика накопления продуктов в процессе одностадийного превращения ксилана в присутствии 2RuSib450 (ксилан – 0.075 г, катализатор – 0.03 г, H_2O – 30 мл, давление H_2 – 5 МПа, температура – 170 °С)

Одностадийный процесс гидролиза-восстановления ксилана в ксилит в присутствии H_2SO_4 и RuSibXXX в растворе изопропанол-вода

Имеются сведения о получении ксилита (с выходом около 80%) из ксилана в одностадийном процессе с использованием H_2SO_4 и Ru/C в растворе изопропанол-вода. Авторы в [20] отмечают, что небольшое количество H_2SO_4 (0.126 ммоль, 49.2 мол.% H^+) при температуре 140 °С можно рассматривать как экологически безопасную технологию, поскольку коррозионные свойства близки к свойствам нейтральных водных реакций, а вместо кислотостойких сплавов можно использовать оборудование из нержавеющей стали. Изопропанол в реакциях конверсии ксилана в ксилит выступает в качестве донора водорода. Образующийся при этом ацетон из изопропанола широко востребован в промышленности.

В оптимальных условиях [20] одностадийной конверсии ксилана в ксилит в присутствии H_2SO_4 и Ru/C в растворе изопропанол-вода были протестированы синтезированные катализаторы (рис. 7а). Активность синтезированных катализаторов в одностадийном процессе получения ксилита из ксилана

согласуются с результатами, полученными в процессе гидрирования ксилозы. В результате установлено, что максимальный выход ксилита 89 мас.% достигается в присутствии катализатора 2RuSib450 за 3 ч эксперимента при температуре 140 °С, что выше на ≈ 6 мас.%, чем в работе [20], то есть превосходит ранее полученные результаты. Дальнейшее увеличение продолжительности приводит к превращению ксилита в побочные продукты.

Изучена возможность многократного использования 2RuSib450 в одностадийной конверсии ксилана в ксилит в присутствии H_2SO_4 в растворе изопропанол-вода. После каждого цикла катализатор отделяли фильтрованием от реакционной массы, промывали, сушили, а затем снова использовали в следующем цикле. В результате установлено, что снижение выхода ксилита (89 мас.%) наблюдается после третьего цикла эксперимента (73 мас.%), однако после четвертого выход не изменился (73 мас.%) (рис. 7b). Это может быть связано как с блокировкой активных центров продуктами реакции, так и какого-то воздействия серной кислоты на активные центры, что требует дополнительного изучения.

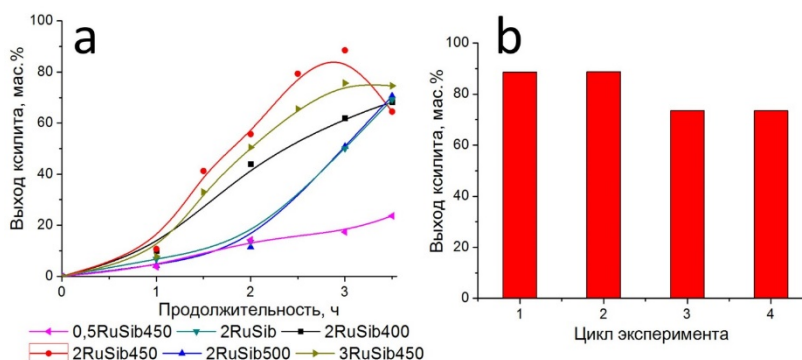


Рис. 7. Кинетические кривые выхода ксилита в одностадийном процессе гидролиза-переноса водорода ксилана в присутствии Ru-углеродных катализаторов и H_2SO_4 – а, и циклические испытания стабильности 2RuSib450 при продолжительности процесса 3 ч – б (ксилан – 0.225 г, катализатор – 0.075 г, 96% H_2SO_4 – 21 мкл, изопропанол – 12 мл, H_2O – 12 мл, температура – 140 °С)

Заключение

Одностадийное получение ксилита из ксилана представляется более экологически безопасным и экономически привлекательным, благодаря отсутствию промежуточных стадий очистки и подготовки сырья. Нами были синтезированы катализаторы на основе наночастиц рутения, нанесенного на окисленный углеродный материал Сибунит-4, с содержанием Ru 0.5–3% и температурой окисления 400–500 °С и изучены комплексом физико-химических методов.

Показана возможность проведения одностадийного процесса конверсии ксилана в ксилит в присутствии катализаторов на основе нанодисперсного рутения, нанесенного на углеродный материал Сибунит-4. Отдельно рассмотрены реакции гидролиза ксилана и гидрирования ксилозы в присутствии Ru-углеродных катализаторов. Изучено влияние кислотности носителя Сибунит-4 и содержание Ru (0.5–3%) на выход продуктов гидролиза ксилана и гидрирования ксилозы. Установлено, что наиболее предпочтительной температурой окисления является 450 °С, которая обеспечивает максимальную кислотность, а следовательно, и активность катализатора в реакции гидролиза ксилана в мономерные продукты. Увеличение кислотности способствует уменьшению размера частиц Ru, что приводит к увеличению скорости конверсии ксилозы в реакции гидрирования моносахарида. Наиболее активным в процессе гидрирования ксилозы является катализатор с содержанием рутения 2%, однако его селективность в образовании ксилита ниже, чем с другими катализаторами.

Установлено, что в одностадийном процессе гидролиза-гидрирования ксилана в мономерные продукты в присутствии катализатора 2RuSib450 реакция гидролиза ксилана протекает медленнее, чем реакция гидрирования ксилозы. Наличие большего количества этиленгликоля и пропиленгликоля по сравнению с ксилитом свидетельствует о протекании реакции гидрогенолиза ксилита. Увеличение кислотности

реакционной среды (добавлением Sib450) приводит к суммарному увеличению мономерных продуктов, однако из-за низкой селективности выход целевого продукта ксилита не превышал 6 мас. %.

Использование H_2SO_4 в одностадийном процессе гидролиза-переноса водорода в присутствии окисленного Сибунит-4 при 450 °С с содержанием Ru 2% в растворе изопропанол-вода позволяет получить ксилит из ксилана с высоким выходом (89 мас. %) за 3 ч эксперимента при температуре 140 °С. Небольшое содержание H_2SO_4 позволяет проводить процессы в оборудовании из стандартной нержавеющей стали вместо сплавов с высоким содержанием Ni. Образующийся побочный продукт (ацетон) из изопропанола является востребованным веществом в химической промышленности.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20269), с применением оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» ИК СО РАН и Красноярского регионального центра коллективного пользования КНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Varzakas T., Labropoulos A., Anestis S. Sweeteners: Nutritional Aspects, Applications, and Production Technology. Boca Raton, 2012. 476 p. <https://doi.org/10.1201/b12065>.
2. Rama P. et al. Production of Renewable C5 Platform Chemicals and Potential Applications // Platform Chemical Biorefinery. Future Green Industry. 2016. Pp. 201–216.
3. Delgado Y., Valmaña O., Mandelli D., Carvalho W., Pontes L.A.M. Xylitol: A Review on the Progress and Challenges of its Production by Chemical Route // Catalysis Today. 2020. Vol. 344. Pp. 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.060>.
4. Aliakbarian B., de Faveri D., Perego P., Converti A. D-Xylitol: Fermentative Production, Application and Commercialization. Springer Berlin-Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. Pp. 229–244.
5. Herskowitz M. Modelling of a trickle-bed reactor – the hydrogenation of xylose to xylitol // Chemical Engineering Science. 1985. Vol. 40(7). Pp. 1309–1311.
6. Mikkola J.-P., Salmi T. Three-phase catalytic hydrogenation of xylose to xylitol@ prolonging the catalyst activity by means of on-line ultrasonic treatment // Catalysis Today. 2001. Vol. 64. Pp. 271–277. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00530-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00530-7).
7. García B., Moreno J., Morales G., Melero J.A., Iglesias J. Production of Sorbitol via Catalytic Transfer Hydrogenation of Glucose // Applied Sciences. 2020. Vol. 10(5). P. 1843. <https://doi.org/10.3390/app10051843>.
8. Murzin D.Y., Duque A., Arve K., Sifontes V., Aho A., Eränen K., Salmi T. Biomass Sugars for Non-Fuel Applications. The Royal Society of Chemistry, 2016. Pp. 89–133.
9. Akpe S.G., Choi S.H., Ham H.C. Conversion of cyclic xylose into xylitol on Ru, Pt, Pd, Ni, and Rh catalysts: a density functional theory study // Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. Vol. 23(46). Pp. 26195–26208. <https://doi.org/10.1039/d1cp04660h>.
10. Hernández-Mejía C., Gnanakumar E.S., Olivos-Suarez A.I., Gascón J., Greer H.F., Zhou W., Rothenberg G., Shiju N.R. Ru/TiO₂-catalysed hydrogenation of xylose: the role of the crystal structure of the support // Catalysis Science & Technology. 2016. Vol. 6. Pp. 577–582. <https://doi.org/10.1039/C5CY01005E>.
11. Vilcocq L., Paez A., Freitas V., Veyre L., Fongarland P., Philippe R. Unexpected reactivity related to support effects during xylose hydrogenation over ruthenium catalysts // RSC Advances. 2021. Vol. 11. Pp. 39387–39398. <https://doi.org/10.1039/d1ra08193d>.
12. Mishra D.K., Dabbawala A.A., Hwang J.-S. Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013. Vol. 376. Pp. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.04.011>.
13. Голубков В.А., Зайцева Ю.Н., Кирик С.Д., Еремина А.О., Сычев В.В., Таран О.П. Получение ксилитола из ксилозы на рутениевых катализаторах на основе допированного оксидом циркония силиката SBA-15 // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 397–405. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230414105>.
14. Du H., Ma X., Jiang M., Peifang Y., Zhao Y., Zhang Z. Efficient Ni/SiO₂ catalyst derived from nickel phyllosilicate for xylose hydrogenation to xylitol // Catalysis Today. 2020. Vol. 365. Pp. 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.009>.

15. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. A one-pot method for the enhanced production of xylitol directly from hemicellulose (corn cob xylan) // RSC Advances. 2016. Vol. 6. Pp. 95320–95327. <https://doi.org/10.1039/C6RA19666G>.
16. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. An overview of the hydrolytic hydrogenation of lignocellulosic biomass using carbon-supported metal catalysts // Materials Today Sustainability. 2020. Vol. 11-12. 100058. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100058>.
17. 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 Rr/C catalysts // Catalysis in Industry. 2013. Vol. 5(2). Pp. 164–174. <https://doi.org/10.1134/S2070050411020152>.
18. Bhaumik P., Dhepe P.L. Biomass Sugars for Non-Fuel Applications. The Royal Society of Chemistry, 2016. Pp. 1–53. <https://doi.org/10.1039/9781782622079-00001>.
19. Ribeiro L., Órfão J.J.M., Pereira M. Screening of catalysts and reaction conditions for the direct conversion of corn cob xylan to xylitol // Green Processing and Synthesis. 2017. Vol. 6. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0174>.
20. Yi G., Zhang Y. One-pot selective conversion of hemicellulose (xylan) to xylitol under mild conditions // ChemSusChem. 2012. Vol. 5(8). Pp. 1383–1387. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200290>.
21. Dietrich K., Hernandez-Mejia C., Verschuren P., Rothenberg G., Shiju N.R. One-Pot Selective Conversion of Hemicellulose to Xylitol // Organic Process Research & Development. 2017. Vol. 21(2). Pp. 165–170. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00169>.
22. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Garyntseva N.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Malyar Y.N., Ivanov I.P. Fractionation of birch wood biomass into valuable chemicals by the extraction and catalytic processes // Biomass Conversion and Biorefinery. 2024. Vol. 14(2). Pp. 2341–2355. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02498-x>.
23. Noh J.S., Schwarz J.A. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration // Journal of Colloid and Interface Science. 1989. Vol. 130. Pp. 157–164. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6).
24. Mishra D., Dabbawala A., Hwang J.-S. Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013. Vol. 376. Pp. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.04.011>.
25. Moseenkov S.I., Kuznetsov V.L., Zolotarev N.A., Kolesov B.A., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Zavorin A.V. Investigation of Amorphous Carbon in Nanostructured Carbon Materials (A Comparative Study by TEM, XPS, Raman Spectroscopy and XRD) // Materials. 2023. Vol. 16(3). 1112. <https://doi.org/10.3390/ma16031112>.
26. Li H., Xu T., Wang C., Chen J., Zhou H., Liu H. Effect of relative humidity on the tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films in a nitrogen environment // Journal of Physics D: Applied Physics. 2004. Vol. 38(1). Pp. 62–69. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/1/011>.
27. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V.N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized sibunit samples // Catalysis in Industry. 2010. Vol. 2(4). Pp. 381–386. <https://doi.org/10.1134/S2070050410040136>.
28. Menashe N., Shvo Y. Catalytic disproportionation of aldehydes with ruthenium complexes // Organometallics. 1991. Vol. 10(11). Pp. 3885–3891.
29. van der Klis F., Gootjes L., van Haveren J., van Es D.S., Bitter J.H. Selective terminal C–C scission of C5-carbohydrates // Green Chemistry. 2015. Vol. 17(7). Pp. 3900–3909. <https://doi.org/10.1039/C5GC01012H>.

Поступила в редакцию 9 октября 2024 г.

После переработки 18 октября 2024 г.

Принята к публикации 21 октября 2024 г.

Skipnikov A.M.^{1,2}, Golubkov V.A.^{1,2}, Sychev V.V.^{1,2}, Ivanov I.P.¹, Taran O.P.^{1,2} XYLITOL PRODUCTION FROM BIRCH WOOD XYLAN OVER BIFUNCTIONAL RU-CONTAINING CATALYSTS BASED ON CARBON MATERIAL SIBUNIT-4®*

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FSC KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, and-skipnikov@yandex.ru

² Siberian Federal University, Svobodny ave., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

One-pot production of xylitol from xylan seems to be more environmentally friendly and economically attractive due to the absence of intermediate stages of purification and preparation of raw materials. For this process, bifunctional catalysts containing nanodispersed ruthenium particles (0.5–3%) on the Sibunit-4 carbon support varied by different acidity (oxidized by moist-air at 400–500 °C) were synthesized and characterized. Xylan hydrolysis and xylose hydrogenation in the presence of Ru-containing carbon catalysts were considered individually. The effect of the Sibunit-4 support acidity and ruthenium content (0.5–3%) on the yield of hemicellulose hydrolysis and monosaccharide hydrogenation products, respectively, was studied. It was found that the most active catalyst in the process of xylan hydrolysis and xylose hydrogenation is the one with the support oxidized at 450 °C, providing the maximum acidity, and bearing 2 wt.% of Ru (2RuSib450). In the one-pot process of xylan hydrolysis-hydrogenation to monomers in the presence of the 2RuSib450 catalyst, the xylan hydrolysis reaction proceeds more slowly than the xylose hydrogenation reaction, with a large amounts of propylene glycol and ethylene glycol formed, indicating the low selectivity of the catalyst with respect to xylitol, the yield of which does not exceed 6 wt.%. In the one-pot process of hydrolysis-transfer hydrogenation with combination of H₂SO₄ and 2RuSib450 in an isopropanol-water medium, xylitol was obtained from xylan with a high yield (88 wt.%). The low amounts of H₂SO₄ allows the processes to be carried out in the standard stainless steel equipment instead of alloys with a high Ni content.

Keywords: xylan, xylose, xylitol, catalysis, hydrolysis, hydrogenation, isopropanol, Ruthenium, Sibunit-4.

For citing: Skipnikov A.M., Golubkov V.A., Sychev V.V., Ivanov I.P., Taran O.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 112–124. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240415963.

References

1. Varzakas T., Labropoulos A., Anestis S. *Sweeteners: Nutritional Aspects, Applications, and Production Technology*. Boca Raton, 2012, 476 p. <https://doi.org/10.1201/b12065>.
2. Rama P. et al. *Platform Chemical Biorefinery. Future Green Industry*, 2016, pp. 201–216.
3. Delgado Y., Valmaña O., Mandelli D., Carvalho W., Pontes L.A.M. *Catalysis Today*, 2020, vol. 344, pp. 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.060>.
4. Aliakbarian B., de Faveri D., Perego P., Converti A. *D-Xylitol: Fermentative Production, Application and Commercialization*. Springer Berlin-Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 229–244.
5. Herskowitz M. *Chemical Engineering Science*, 1985, vol. 40(7), pp. 1309–1311.
6. Mikkola J.-P., Salmi T. *Catalysis Today*, 2001, vol. 64, pp. 271–277. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00530-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00530-7).
7. García B., Moreno J., Morales G., Melero J.A., Iglesias J. *Applied Sciences*, 2020, vol. 10(5), p. 1843. <https://doi.org/10.3390/app10051843>.
8. Murzin D.Y., Duque A., Arve K., Sifontes V., Aho A., Eränen K., Salmi T. *Biomass Sugars for Non-Fuel Applications*. The Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 89–133.
9. Akpe S.G., Choi S.H., Ham H.C. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, vol. 23(46), pp. 26195–26208. <https://doi.org/10.1039/d1cp04660h>.
10. Hernández-Mejía C., Gnanakumar E.S., Olivos-Suarez A.I., Gascón J., Greer H.F., Zhou W., Rothenberg G., Shiju N.R. *Catalysis Science & Technology*, 2016, vol. 6, pp. 577–582. <https://doi.org/10.1039/C5CY01005E>.
11. Vilcocq L., Paez A., Freitas V., Veyre L., Fongarland P., Philippe R. *RSC Advances*, 2021, vol. 11, pp. 39387–39398. <https://doi.org/10.1039/d1ra08193d>.
12. Mishra D.K., Dabbawala A.A., Hwang J.-S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, vol. 376, pp. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.04.011>.
13. Golubkov V.A., Zaytseva Yu.N., Kirik S.D., Yeremina A.O., Sychev V.V., Taran O.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 397–405. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230414105>. (in Russ.).
14. Du H., Ma X., Jiang M., Peifang Y., Zhao Y., Zhang Z. *Catalysis Today*, 2020, vol. 365, pp. 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.009>.
15. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. *RSC Advances*, 2016, vol. 6, pp. 95320–95327. <https://doi.org/10.1039/C6RA19666G>.
16. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. *Materials Today Sustainability*, 2020, vol. 11–12, 100058. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100058>.
17. Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M., Ayusheev A.B., Besson M., Parmon V.N. *Catalysis in Industry*, 2013, vol. 5(2), pp. 164–174. <https://doi.org/10.1134/S2070050411020152>.
18. Bhaumik P., Dhepe P.L. *Biomass Sugars for Non-Fuel Applications*. The Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 1–53. <https://doi.org/10.1039/9781782622079-00001>.
19. Ribeiro L., Órfão J.J.M., Pereira M. *Green Processing and Synthesis*, 2017, vol. 6. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0174>.

* Corresponding author.

20. Yi G., Zhang Y. *ChemSusChem*, 2012, vol. 5(8), pp. 1383–1387. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200290>.
21. Dietrich K., Hernandez-Mejia C., Verschuren P., Rothenberg G., Shiju N.R. *Organic Process Research & Development*, 2017, vol. 21(2), pp. 165–170. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00169>.
22. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Garyntseva N.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Malyar Y.N., Ivanov I.P. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, vol. 14(2), pp. 2341–2355. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02498-x>.
23. Noh J.S., Schwarz J.A. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, vol. 130, pp. 157–164. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6).
24. Mishra D., Dabbawala A., Hwang J.-S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, vol. 376, pp. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.04.011>.
25. Moseenkov S.I., Kuznetsov V.L., Zolotarev N.A., Kolesov B.A., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Zavorin A.V. *Materials*, 2023, vol. 16(3), 1112. <https://doi.org/10.3390/ma16031112>.
26. Li H., Xu T., Wang C., Chen J., Zhou H., Liu H. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004, vol. 38(1), pp. 62–69. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/1/011>.
27. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V.N. *Catalysis in Industry*, 2010, vol. 2(4), pp. 381–386. <https://doi.org/10.1134/S2070050410040136>.
28. Menashe N., Shvo Y. *Organometallics*, 1991, vol. 10(11), pp. 3885–3891.
29. van der Klis F., Gootjes L., van Haveren J., van Es D.S., Bitter J.H. *Green Chemistry*, 2015, vol. 17(7), pp. 3900–3909. <https://doi.org/10.1039/C5GC01012H>.

Received October 9, 2024

Revised October 18, 2024

Accepted October 21, 2024

Сведения об авторах

Скрипников Андрей Михайлович – младший научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, and-skripnikov@yandex.ru

Голубков Виктор Александрович – младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, golubkov.va@icct.krasn.ru

Сычев Валентин Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, sychev.vv@icct.krasn.ru

Иванов Иван Петрович – ведущий научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, ivanov@icct.ru

Таран Оксана Павловна – доктор химических наук, профессор, директор, taran.op@icct.krasn.ru

Information about authors

Skripnikov Andrey Mikhailovich – Junior Researcher, Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, and-skripnikov@yandex.ru

Golubkov Viktor Aleksandrovich – Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Transformations of Renewable Resources, golubkov.va@icct.krasn.ru

Sychev Valentin Vladimirovich – Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Transformations of Renewable Resources, sychev.vv@icct.krasn.ru

Ivanov Ivan Petrovich – Leading Researcher, Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, ivanov@icct.ru

Taran Oksana Pavlovna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director, taran.op@icct.krasn.ru