

EDN: UVWQWQ

УДК 542.478:547.458.84:661.123

## The Application of Ru-Containing Catalysts in the Reductive Processing of Lignin and Lignocellulosic Biomass (Review)

Valentin V. Sychev\*,  
Oxana P. Taran and Boris N. Kuznetsov  
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”  
Krasnoyarsk, Russian Federation  
Siberian Federal University  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 14.04.2023, received in revised form 17.04.2023, accepted 12.05.2023

**Abstract.** This paper presents the latest significant advances in the Ru-containing catalysts application in the reductive processing of lignin and lignocellulosic biomass. The features of the catalytic action of Ru-catalysts in aqueous and water-alcohol media are also considered in comparison with other platinum group metals. The performance of various Ru-based catalytic systems in the processes of lignin depolymerization and processing of lignocellulosic biomass is compared. By modifying and designing supports to provide them acidic properties, a mesoporous structure promoting good reagents transport, and improved distribution of Ru nanoparticles, the efficiency of ruthenium catalysts can be significantly improved. Ru-based catalysts are the most efficient in the processes of reductive processing of lignocellulosic biomass and lignin in aqueous media compared to other platinum group metals.

**Keywords:** ruthenium catalysts, supports, modification, lignin, depolymerization, lignocellulose, reductive fractionation, phenolic products.

**Acknowledgements.** This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 20–03–00636 and budget project no. FWES-2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences. This study was conducted using the equipment of the “Krasnoyarsk regional center for collective use, FRC KSC SB RAS”.

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: sychev.vv@icct.krasn.ru

Citation: Sychev V. V., Taran O. P., Kuznetsov B. N. The application of Ru-containing catalysts in the reductive processing of lignin and lignocellulosic biomass (review). J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(2), 202–215. EDN: UVWQWQ



## Применение Ru-содержащих катализаторов в процессах восстановительной переработки лигнина и лигноцеллюлозной биомассы (обзор)

**В. В. Сычев, О. П. Таран, Б. Н. Кузнецов**

*Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Российская Федерация, Красноярск  
Сибирский федеральный университет  
Российская Федерация, Красноярск*

**Аннотация.** В настоящей работе представлены последние значимые достижения по использованию Ru-содержащих катализаторов в процессах восстановительной переработки лигнина и лигноцеллюлозной биомассы. Также рассмотрены особенности каталитического действия Ru-катализаторов в водных и водно-спиртовых средах по сравнению с другими металлами платиновой группы. Сопоставлена производительность различных каталитических систем на основе Ru в процессах деполимеризации лигнина и переработки лигноцеллюлозной биомассы. Путем модификации и дизайна носителей с целью придания им кислотных свойств, мезопористой структуры, способствующей хорошему транспорту реагентов и улучшения распределения наночастиц Ru, можно значительно повысить эффективность действия рутениевых катализаторов. Катализаторы на основе Ru являются наиболее эффективными в процессах восстановительной переработки лигноцеллюлозной биомассы и лигнина в водных средах по сравнению с другими металлами платиновой группы.

**Ключевые слова:** рутениевые катализаторы, носители, модификация, лигнин, деполимеризация, лигноцеллюлоза, восстановительное фракционирование, фенольные продукты.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20–03–00636) и проекта гос. задания № FWES-2021–0012 Института химии и химической технологии СО РАН с использованием оборудования «Красноярского регионального Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН».

Цитирование: Сычев В. В., Таран О. П., Кузнецов Б. Н. Применение Ru-содержащих катализаторов в процессах восстановительной переработки лигнина и лигноцеллюлозной биомассы (обзор). Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(2). С. 202–215. EDN: UVWQWQ

### Актуальность переработки лигноцеллюлозной биомассы

Проблемы загрязнения окружающей среды и глобального потепления, вызванного увеличением концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере, связывают с возрастающим использованием ископаемых органических ресурсов – угля, нефти, природного газа [1]. Указанные факторы стимулируют исследования, направленные на расширенное использование возобновляемой углерод-нейтральной лигноцеллюлозной биомассы (ЛЦБ) [2, 3].

Лигноцеллюлозная биомасса, к которой относятся отходы деревопереработки и растениеводства, а также высокопродуктивные культуры (мискантус, просо, топинамбур и др.), может стать альтернативой углеродсодержащему сырью при производстве моторных топлив и других химических продуктов, производимых в настоящее время путем нефтехимического синтеза. Лигноцеллюлозная биомасса преимущественно состоит из трех основных компонентов, которые представляют собой растительные полимеры: целлюлозы (30–50 мас.%), гемицеллюлоз (10–40 мас.%) и лигнина (15–40 мас.%) [4]. Менее 5 мас.% биомассы составляют зола и экстрактивные вещества. Относительное содержание перечисленных компонентов зависит от природы ЛЦБ.

Одним из ключевых этапов глубокой переработки растительного сырья является перевод его в растворимую форму, обычно путем кислотно-каталитической деполимеризации [5]. Разработанные в середине прошлого века процессы гидротермальной деполимеризации лигноцеллюлозного сырья в присутствии растворимых кислотных катализаторов (серная, соляная, кислоты и др.) характеризуются невысокой экономической эффективностью и являются экологически опасными вследствие токсичности и коррозионной активности минеральных кислот, сложности их отделения от продуктов, а также образования большого количества отходов [6].

Традиционные катализаторы, разработанные для нефтехимических процессов, мало пригодны для конверсии лигноцеллюлозных материалов, осуществляемой в водной или водно-органических средах, в которых возрастают как роль диффузионных ограничений, так и требования к устойчивости катализаторов. Все это стимулирует исследования по дизайну новых катализаторов для процессов переработки растительной биомассы, устойчивых в гидротермальных процессах и имеющих мезопористую структуру [7–9].

В последние годы возрастает интерес к процессам каталитической конверсии лигноцеллюлозной биомассы в алифатических спиртах [10–12]. При этом одновременно осуществляется экстракция лигнина из биомассы и его восстановительная деполимеризация до мономерных фенольных соединений при сохранении целлюлозного компонента.

К новой стратегии переработки ЛЦБ относят восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ) [13–17]. Процессы ВКФ ориентированы на каталитическую деполимеризацию нативного лигнина ЛЦБ в водно-органическом растворителе при одновременном сохранении основной части целлюлозы и гемицеллюлоз [18–20].

В процессах восстановительного фракционирования используются катализаторы как на основе благородных металлов (например, Pd, Pt или Ru), так и менее дорогих (например, Fe, Cu и Ni). В присутствии этих катализаторов существенно увеличивается степень деполимеризации лигнина и возрастает выход мономерных продуктов по сравнению с некаталитическим процессом.

### Деполимеризация лигнина на Ru-катализаторах

Гомогенные и гетерогенные каталитические системы на основе рутения не получили распространения в нефтехимии и химическом синтезе. Подавляющее большинство этих процессов осуществляется в газовой фазе или в органических растворителях в присутствии платиновых, палладиевых, родиевых и никелевых катализаторов, которые весьма успешно адаптированы для обеспечения оптимальной активности и селективности [21].

Однако в жидкофазных процессах переработки лигноцеллюлозной биомассы и её компонентов, осуществляемых в водных и водно-спиртовых средах, катализаторы на основе рутения проявляют большую гидрирующую активность по сравнению с другими металлами платиновой группы. Имеется ряд работ, посвященных изучению механизма гидрирования карбонильных соединений в спиртах и водно-спиртовых средах в присутствии Ru-катализаторов, которые объясняют удивительно высокую активность рутения по сравнению с другими платиновыми металлами [21–34]. Возможные причины этого феномена заключаются в том, что адсорбированные на рутении молекулы воды, взаимодействуя с адсорбированными молекулами субстрата, снижают энергию активации реакции гидрирования карбонильной группы [22], а также способны поляризоваться и претерпевать диссоциацию с формированием поверхностных Ru-OH групп и ионов  $H^+$ , которые участвуют в протонировании карбонильной группы [21, 28]. При исследовании диссоциации воды на Ru в газовой фазе установлен факт образования поверхностных гидроксильных интермедиатов и свободных протонов, которые могут ускорять реакцию гидрирования [35, 36].

Частицы металлического рутения на различных углеродных и оксидных носителях являются наиболее эффективными катализаторами селективного гидрирования карбонильных соединений в соответствующие спирты [37]. Максимальные выходы целевых продуктов, по сравнению с любыми другими металлическими катализаторами, получены с использованием Ru-катализаторов в реакциях гидрирования глюкозы в сорбит [26], левулиновой кислоты (ЛК) в  $\gamma$ -валеролактон (ГВЛ) [38–40] и молочной кислоты в 1,2-пропандиол [41]. Гидрирование ацетальдегида, пропаналя, ацетона и ксилозы в присутствии катализатора Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также показало превосходство Ru по сравнению с другими металлами (Pt, Pd, Ni, Co) [42]. Промотирующий эффект воды также наблюдался в реакциях гидрирования *n*-валеральдегида в *n*-амиловый спирт на Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [43]. В ряде работ установлено, что Ru по сравнению с Pd обладает более высокой активностью в реакциях гидрогенолиза спиртов [18, 44].

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 [45, 46]. К наиболее важным факторам относятся состав катализатора, природа растворителя и источника водорода (молекулярный H<sub>2</sub>, 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 [47], окисление [48] и допирование [49] носителей.

В ряде работ изучена кислотная модификация углеродных носителей путем их окислительной обработки [48, 50, 51]. 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) [50].

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.% [48].

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 [50]. Это позволило создать более высокую концентрацию поверхностных кислотных центров, способствующих эффективной деполимеризации лигнина.

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) [52]. Рутениевые катализаторы были синтезированы двухстадийным пиролизом смеси глюкозамина гидрохлорида, трихлорида рутения и меламин. 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 превысил 15.7 мас.% [52]. 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 [53]. 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 превысил 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) [49]. 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.%.

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 [54] показано, что

Таблица 1. Примеры деполимеризации лигнина на твердых Ru-катализаторах

Table 1. The examples of lignin depolymerization over solid Ru-catalysts

№	Субстрат	Катализатор	Растворитель	T, °C	t, ч.	H <sub>2</sub> , МПа	Жидкие продукты, мас. %	Выход мономеров мас. %	П*	Ссылка
1		1%Ru/Sep					66,0	6,6	0,02	
2	Лигнин березы	3%Ru/ZSM-5/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Этанол	260	6	-	78,0	7,4	0,02	[48]
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	[50]
5	Лигнин сосны	Ru-W/Sn-AlOx	Дюксан: Метанол (5:1)	300	12	2	94,3	15,7	0,07	[49]
6	Лигнин кукурузы	5%Ru/C	Метанол	160 (СВЧ)	0.5	-	91,1	13,4	1,34	[54]
7	Лигнин березы	1.5%Ru@NCM-800	Этанол	300	2	1	-	30,6	0,77	[52]
8		5%Ru/C						15,7	0,39	
9	Лигнин сосны	5%Ru/C+MgO/ZrO <sub>2</sub>	Этанол	350	1	1**	57,0	18,3	0,92	[55]
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	[56]
12		5%Ru/C + NaOH					59,7	12,7	0,16	
13	Лигнин березы	Ru/C	Метанол	280	2	1	-	17,7	0,44	[53]
14		Ru/NCM-10					-	40,7	1,02	

\*- производительность  $m_{\text{мономер}}/(m_{\text{катализатор}} \cdot t)$ , \*\* - в среде N<sub>2</sub>

\* - productivity  $m_{\text{monomers}}/(m_{\text{catalyst}} \cdot t)$ , \*\* - in N<sub>2</sub> atmosphere

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 [54].

В работе [55] в 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.% [55].

Известно, что деполимеризация лигнина эффективно протекает в присутствии щелочей, однако при этом наблюдается значительное коксообразование. В работе [56] 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.%.

### **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 [57] 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.

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 [58] (до 50,5 мас.%) и [59] (52,0 мас.%). Выход фенольных мономеров в процессе ВКФ древесины ели оказался значительно ниже, чем в случае древесины березы, и составил 14,1 мас.% [58]. Такой результат не является неожиданным, так как лигнин хвойной древесины состоит преимущественно из гваяцильных структур и имеет более конденсированное строение и меньшую реакционную способность, чем лиственный лигнин, в котором преобладают сирингильные структуры.

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 [60]. 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 °С в течение 3 ч.

В работе [61] 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 °С), его продолжительность (1–6 ч.) и величина загрузки катализатора. Увеличение температуры и продолжительности процесса монотонно повышает 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 %.

Показана возможность использования добавок формальдегида в качестве стабилизирующей добавки в процессе восстановительного фракционирования древесины бука и тополя [62]. Полученные данные свидетельствуют о том, что формальдегид препятствует образованию C–C-связей и его введение в реакционную смесь увеличивает выход монофенолов с 35 до 47 мас.% для древесины бука и с 25 до 78 мас.% для древесины тополя.

Влияние природы растворителя в процессе ВКФ в присутствии катализатора Ru/C изучено на примере древесины эвкалипта [20]. 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 монофенолов – 50 мас.%. При использовании воды в качестве растворителя наблюдается образование пропилциклогексанола и этилциклогексанола, вследствие интенсификации реакции гидрирования ароматического кольца в присутствии катализатора Ru/C.

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 [51]. 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 монофенолов в присутствии гранулированного катализатора не превышает 5,4 мас.%.

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 [63]. Катализатор на основе рутения, нанесенного

Таблица 2. Примеры ВКФ лигноцеллюлозной биомассы на твердых Ru-катализаторах

Table 2. The examples of reductive catalytic fractionation of lignocellulosic biomass over solid Ru-catalysts

№	Субстрат	Катализатор	Растворитель	T, °C	t, ч.	H <sub>2</sub> , МПа	Жидкие продукты, мас.%	Выход мономеров мас.%	П*	Ссылка
1	Древесина березы	Ru/C	Вода/метанол 3/7	250	8	2	-	41,4	0,26	[57]
2	Древесина березы	Ru/C	Метанол	235	3	3	-	50,5	1,68	[58]
3	Ель	Ru/C						14,4	0,48	
4	Древесина березы	Ru/C	Метанол	250	6	3	-	52,0	0,58	[59]
5	Древесина ели	3RS 450	Этанол	225	3	4	36,0	26,0	0,87	[60]
6		3RS 400						30,0	1,00	
7		3RS						22,0	0,73	
8	Древесина черной акации	Ru/C	Метанол	235	4	4	22,0	8,0	0,13	[61]
9	Кора черной акации	Ru/C	Метанол	250	15	4	-	4,0	0,07	[62]
10	Бук	Ru/C						47,2	0,31	
11	Тополь	Ru/C						78,3	0,52	
12	Эвкалипт	Ru/C	Бутанол: вода (1:1)	200	2	3	-	49,0	2,45	[20]
13	Костра льна	3RS 450	Этанол	225	3	4	42,5	11,7	0,39	[51]
14		1RS 450						10,0	0,33	
15		3RS 500g						6,0	0,20	
16		3RS 400						10,9	0,36	
17		3RSg						39,8	0,18	
18	Древесина березы	Ru/CNT	Метанол	220	4	3	-	46,0	1,15	[63]
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	[18]

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

\* - productivity  $m_{\text{monomers}}/(m_{\text{catalyst}} \cdot t^{-1})$

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.

В работе [18] 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 пропилисиринголу (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).

### Заключение

Эффективность действия Ru-катализаторов в процессах деполимеризации лигнина и ВКФ лигноцеллюлозы, осуществляемых в водных и водно-спиртовых средах, выше, чем других металлов платиновой группы. В большинстве опубликованных работ используются известные коммерческие Ru-содержащие катализаторы, а новизной исследований является природа субстрата или использование сокатализатора. Коммерческие катализаторы процессов нефтехимии не обладают необходимыми для процессов деполимеризации растительного сырья кислотными характеристиками и мезо-макропористой текстурой, требуемыми для жидкофазных процессов, осуществляемых в водной среде. Модификация и дизайн носителей с целью придания катализатору оптимальных кислотных свойств, мезопористой текстуры, способствующей хорошему транспорту реагентов, и улучшения распределения наночастиц Ru позволяют значительно повысить эффективность действия рутениевых катализаторов. С учетом этого катализаторы на основе рутения имеют хорошие перспективы практического использования в процессах восстановительной переработки лигноцеллюлозной биомассы и ее компонентов, особенно лигнина. Однако потенциал применения рутениевых катализаторов в процессах восстановительной переработки возобновляемого растительного сырья остается до настоящего времени не до конца раскрытым.

### Список литературы / References

- [1] Demirbas A. Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy conversion and management*. 2009. 50(9), 2239–2249.
- [2] Awosusi A. A., Adebayo T. S., Altuntaş M., Agyekum E. B., Zawbaa H. M., Kamel S. The dynamic impact of biomass and natural resources on ecological footprint in BRICS economies: A quantile regression evidence. *Energy Reports*. 2022. 8, 1979–1994.
- [3] Banu J. R., Kavitha S., Tyagi V. K., Gunasekaran M., Karthikeyan O. P., Kumar G. Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy. *Fuel*. 2021. 302, 121086.
- [4] Rowell R. M. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2012.
- [5] Корольков И. Перколяционный гидролиз растительного сырья.— 3-е изд., перераб. М.: Лесн. пром-сть. 1990.
- [6] Холькин Ю. И. *Технология гидролизных производств*, Лесная промышленность, 1989.
- [7] Ahorsu R., Constanti M., Medina F. Recent Impacts of Heterogeneous Catalysis in Biorefineries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. 60(51), 18612–18626.

- [8] Sudarsanam P., Zhong R., Van den Bosch S., Coman S.M., Parvulescu V.I., Sels B.F. Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation. *Chemical Society Reviews*. 2018. 47(22), 8349–8402.
- [9] Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. Cellulose depolymerization over heterogeneous catalysts. *Accounts of chemical research*. 2018. 51(3), 761–768.
- [10] Tekin K., Hao N., Karagoz S., Ragauskas A.J. Ethanol: A Promising Green Solvent for the Deconstruction of Lignocellulose. *ChemSusChem*. 2018. 11(20), 3559–3575.
- [11] Kuznetsov B., Sharypov V., Beregovtsova N., Baryshnikov S., Pestunov A., Vosmerikov A., Djakovitch L. Thermal conversion of mechanically activated mixtures of aspen wood-zeolite catalysts in a supercritical ethanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. 132, 237–244.
- [12] Kuznetsov B., Chesnokov N., Sudakova I., Garyntseva N., Kuznetsova S., Malyar Y.N., Yakovlev V., Djakovitch L. Green catalytic processing of native and organosolv lignins. *Catalysis Today*. 2018. 309, 18–30.
- [13] 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., Kenttämaa 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. 17(3), 1492–1499.
- [14] Galkin M. V., Samec J.S. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. *ChemSusChem*. 2016. 9(13), 1544–1558.
- [15] 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. 10(7), 1551–1557.
- [16] 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. 56, 193–201.
- [17] Alves de Souza L., Magalhães de Souza P., Tozzi Wurzler G., Teixeira da Silva V., Azevedo D.A., Wojcieszak R., Bellot Noronha F. Reductive Catalytic Fractionation of Lignocellulosic Biomass: Unveiling of the Reaction Mechanism. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2023. 11(1), 67–77.
- [18] 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. 51(67), 13158–13161.
- [19] 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. 4(12), 6894–6904.
- [20] 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. 20(20), 4607–4619.
- [21] Michel C., Gallezot P. Why Is Ruthenium an Efficient Catalyst for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Biosourced Carbonyl Compounds? *ACS Catalysis*. 2015. 5(7), 4130–4132.

- [22] 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. 289, 30–41.
- [23] Corbel-Demayilly 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. 6(12), 2388–2395.
- [24] Denzler D. N., Wagner S., Wolf M., Ertl G. Isotope effects in the thermal desorption of water from Ru(001). *Surface Science*. 2003. 532–535, 113–119.
- [25] Feibelman P. J. Partial Dissociation of Water on Ru(0001). *Science*. 2002. 295(5552), 99–102.
- [26] Gallezot P., Nicolaus N., Flèche G., Fuertes P., Perrard A. Glucose Hydrogenation on Ruthenium Catalysts in a Trickle-Bed Reactor. *Journal of Catalysis*. 1998. 180(1), 51–55.
- [27] Kim Y., Moon E.-s., Shin S., Kang H. Acidic Water Monolayer on Ruthenium(0001). *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. 51(51), 12806–12809.
- [28] Maier S., Stass I., Cerdá J. I., Salmeron M. Unveiling the Mechanism of Water Partial Dissociation on Ru(0001). *Physical Review Letters*. 2014. 112(12), 126101.
- [29] 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. 125(9). 2746–2755.
- [30] 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. 50(83), 12450–12453.
- [31] Panagiotopoulou P., Martin N., Vlachos D. G. Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO<sub>2</sub>/C catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014. 392, 223–228.
- [32] Tan J., Cui J., Deng T., Cui X., Ding G., Zhu Y., Li Y. Water-Promoted Hydrogenation of Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone on Supported Ruthenium Catalyst. *ChemCatChem*. 2015. 7(3), 508–512.
- [33] Tatarkhanov M., Fomin E., Salmeron M., Andersson K., Ogasawara H., Pettersson L. G. M., Nilsson A., Cerdá J. I. The structure of mixed H<sub>2</sub>O–OH monolayer films on Ru(0001). *The Journal of Chemical Physics*. 2008. 129(15), 154109.
- [34] 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. 309, 174–184.
- [35] 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. 93(19), 196102.
- [36] 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. 68(7), 075420.
- [37] Davis S. E., Ide M. S., Davis R. J. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chemistry*. 2013. 15(1), 17–45.
- [38] Manzer L. E. Catalytic synthesis of  $\alpha$ -methylene- $\gamma$ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer. *Applied Catalysis A: General*. 2004. 272(1), 249–256.

[39] Alonso D. M., Wettstein S. G., Dumesic J. A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*. 2013. 15(3), 584–595.

[40] 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. 14(3), 688–694.

[41] 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. 114(3), 1909–1971.

[42] 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*.

[43] Vaidya P. D., Mahajani V. V. Kinetics of liquid-phase hydrogenation of n-valeraldehyde to n-amyl alcohol over a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Science*. 2005. 60, 1881–1887.

[44] 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. 281(1), 225–231.

[45] 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. 165, 319–322.

[46] 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. 269, 465–475.

[47] 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. 299, 110130.

[48] 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. 9(3), 353.

[49] An S., Wang J., Zhou Z., Zhang B., Xue F., Wang H., Li W. Efficient Lignin Depolymerization with Ru- and W-modified Bi-functional Solid Acid Catalyst. *BioResources*. 2022. 17(1).

[50] Chikunov A. S., Shashkov M. V., Pestunov A. V., Kazachenko A. S., Mishchenko 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. 11, 131–150.

[51] 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., *Catalysts*, 2021. 11.

[52] 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. 9(7), 5828–5836.

[53] 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. 278, 118324.

[54] 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. 10.

[55] 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. 396, 125175.

[56] 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. 141, 70–79.

[57] 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. 495, 111164.

[58] Liao Y., Koelewijn S.-F., Van den Bossche G., Van Aelst J., Van den Bosch S., Renders T., Navare K., Nicolăi T., Van Aelst K., Maesen M. A sustainable wood biorefinery for low-carbon footprint chemicals production. *Science*. 2020. 367(6484), 1385–1390.

[59] 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. 8(6), 1748–1763.

[60] Taran O. P., Miroshnikova A. V., Baryshnikov S. V., Kazachenko A. S., Skripnikov A. M., Sychev V. V., Malyar Y. N., Kuznetsov B. N., *Catalysts*, 2022. 12.

[61] 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. 21(21), 5841–5851.

[62] 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. 354(6310), 329–333.

[63] 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. 15(12), e202200365.