

УДК 544.472.2; 547.458.8
DOI 10.17223/24135542/11/1

**Т.Б. Медведева¹, Н.В. Громов^{1,2}, Ю.А. Родикова¹, М.Н. Тимофеева^{1,2},
Е.Г. Жижина¹, С. Амонье³, О.П. Таран^{1,2}**

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)*

² *Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)*

³ *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux-UMR 5026 (г. Пессак, Франция)*

Переработка ксилана в муравьиную кислоту и ксилит в присутствии катализаторов на основе гетерополиоксидов

Проведено исследование одностадийного гидролиз-окисления и гидролиз-восстановления ксилана в муравьиную кислоту и ксилит соответственно. Гидролиз-окисление ксилана проведено в растворе бифункционального катализатора Mo–V–P гетерополиоксидов (ГПО) $\text{Co}_{0.6}\text{H}_{3.8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$. Муравьиная кислота получена с выходом 42% при 120°C за 7 ч. Гидролиз-восстановление ксилана выполнено в присутствии твердого бифункционального катализатора 1%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀. Максимальный выход ксилита составил 32% и был достигнут при 190°C и 10 ч.

Ключевые слова: гидролиз-окисление; гидролиз-восстановление; ксилан; муравьиная кислота; ксилит; бифункциональный катализатор; гетерополиоксидов; рутений.

Введение

Неизбежное истощение запасов ископаемых источников углеводов стимулирует поиск альтернативных источников сырья для промышленности и энергетики. Перспективным сырьем представляется растительная биомасса. Главным преимуществом растительных ресурсов перед ископаемыми является их возобновляемость, а также решение проблем парникового эффекта, вызванного эмиссией CO₂ при выращивании растений [1–3]. Среди перспективных источников альтернативного лигноцеллюлозного сырья отдельно следует выделить ксилан. Это гемицеллюлозный разветвленный полисахарид, состоящий из остатков моносахарида ксилозы, связанных β-(1–4)-гликозидными связями. Высокое содержание ксилана характерно для образующихся в больших количествах отходов сельского хозяйства (кукурузные початки, коробочки хлопчатника, подсолнечная шелуха и др.) [4–5].

В настоящее время одним из перспективных направлений развития жидкофазного катализа является разработка one-pot процессов для получения ценных химических соединений с высокой добавленной стоимостью в одном реакторе без извлечения промежуточных продуктов. Такое технологическое решение представляется экономически и экологически целесо-

образным. Эффективные one-pot процессы требуют создания бифункциональных катализаторов, содержащих несколько активных центров, так как это позволяет увеличить селективность процессов за счет ускорения массопереноса интермедиатов между каталитическими центрами.

Среди ценных химических веществ, которые могут быть получены из биомассы с применением one-pot процессов и бифункциональных катализаторов, можно выделить муравьиную кислоту [7, 8] и ксилитол (ксилит). Муравьиную кислоту можно использовать в качестве восстановителя или источника водорода при получении топлива из растительного сырья, также показана возможность ее применения в топливных элементах для получения электричества. Главным преимуществом применения муравьиной кислоты перед традиционным восстановителем – водородом – является безопасность ее хранения и транспортировки [8–10]. Ксилит широко используется в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки Е967 как заменитель сахара, влагоудерживающий агент, стабилизатор, эмульгатор.

Получение муравьиной кислоты и ксилита из ксилана состоит из двух последовательных стадий: 1) катализируемая кислотами деполимеризация (гидролиз ксилана); 2) последующее окисление или восстановление моносахарида ксилозы в муравьиную кислоту или ксилит соответственно. Растворы Мо–V–Р гетерополиоксикислот (ГПК) представляются наиболее перспективными бифункциональными катализаторами [11], обладающими как кислотными, так и окислительными свойствами, для получения муравьиной кислоты из биомассы [12–16]. Напротив, для получения многоатомных спиртов одними из перспективных катализаторов гидролиза представляются твердые цезиевые соли гетерополиоксикислот (CsГПК) [17], а наноразмерный металлический рутений является одним из наиболее перспективных катализаторов восстановительных процессов [18, 19]. Создание бифункционального катализатора, содержащего наночастицы Ru, на поверхности CsГПК, в котором металл будет играть роль катализатора восстановления, а носитель – катализировать гидролиз, является весьма многообещающим. При выборе ГПК в качестве бифункциональных катализаторов или кислотных носителей в числе их преимуществ отмечают высокую брэнстедовскую кислотность, а также принадлежность к классу каталитических систем, отвечающих требованиям «зеленой химии» [20].

На сегодняшний день опубликовано небольшое количество работ, посвященных получению муравьиной кислоты из лигноцеллюлозы в присутствии бифункциональных катализаторов Мо–V–Р ГПК, и большая часть из них нацелена на переработку целлюлозы [8, 12–16, 21, 22]. Исследования по превращению целлюлозы в муравьиную кислоту проводились и в нашей группе [23]. Работ, посвященных переработке ксилана, значительно меньше. Лишь группа Р. Волфеля и Дж. Алберта и соавт. использовала ксилан как образец сравнения при превращениях целлюлозы, систематические исследования процесса гидролиз-окисления ксилана не проводились [12, 13]. Однако авторам удалось достичь выхода муравьиной кислоты 40% из ксилана [12, 13] при длительном времени реакции.

В литературе также представлено достаточное количество работ, посвященных получению сорбитола из целлюлозы путем гидролиз-восстановления в присутствии твердых бифункциональных катализаторов – наночастиц Ru, Pt, Pd, Ni, закрепленных на такие твердые кислотные носители, как цезиевые соли [24], углеродные материалы [25–27], цеолиты [28], оксиды [29]. Так, в работе [24] в качестве катализатора используют 1%Ru/Cs₃PW₁₂O₄₀ и получают сорбитол с выходом 40% при 160°C. Число работ, посвященных получению ксилита из ксилана с использованием однофазных водных систем и твердых кислотных катализаторов, незначительно, а разрабатываемые каталитические системы показывают умеренную активность. Например, в работах [30, 31] превращение ксилана проводили в гидротермальных условиях и в атмосфере водорода в присутствии катализатора Pt(2)Sn(0.25)/Al. Показан максимальный выход ксилита равный 30% за 16 ч реакции в атмосфере водорода при 190°C. Выходы ксилита могут быть значительно увеличены при использовании сокатализаторов на основе разбавленных растворов минеральных кислот, в первую очередь серной [32]. Однако использование таких сокатализаторов нежелательно из-за их высокой коррозионной активности. При отсутствии серной кислоты катализаторы демонстрируют низкие активности, а выходы ксилита не превышают 10%.

В заключение можно отметить, что поиск эффективных методов превращения ксилана в ценные химические вещества представляется перспективным направлением исследований. Выполнены отдельные работы, направленные на получение муравьиной кислоты и ксилита из ксилана. Вместе с тем в литературе недостаточно систематических данных о гидролиз-окислении и гидролиз-восстановлении этого полисахарида, а предложенные перспективные бифункциональные катализаторы демонстрируют умеренную активность.

Цель данной работы – систематическое исследование процессов гидролиз-окисления и гидролиз-восстановления ксилана для его переработки в ценные химические вещества (муравьиную кислоту и ксилит) в присутствии перспективных каталитических систем на основе гетерополикислот. К числу задач исследования относились поиск оптимальных условий процессов и выявление влияния условий на выходы целевых продуктов.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В данной работе без предварительной очистки в качестве стандартов ВЭЖХ анализа использовались следующие химические реактивы: фурфурол (Acros), ксилоза (Acros), левулиновая кислота (Acros Organics), муравьиная кислота (Panreac), уксусная кислота (Реахим), ксилит (Acros Organics). В качестве субстрата использовали ксилан (90%, Sigma). Аргон (99,998%, ГОСТ 10157–70, ОАО Сибтехгаз, Россия) применялся в качестве инертного газа в реакторе. Водород (99,999%, ГОСТ Р 51673–2000, ОАО Сибтехгаз, Россия) использовался для приготовления ка-

тализатора и в качестве восстановителя в реакции гидролиз-восстановления, смесь (искусственный воздух) 20% кислорода и 80% азота (ГОСТы 5583–78 и 9293–74) применялась в гидролиз-окислении ксилана. Вода, очищенная на установке Milli-Q (Millipore, Франция), использовалась для приготовления всех катализаторов и растворов. Для приготовления катализаторов использовали: $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, Cs_2CO_3 (Acros Organic), $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (Alfa Aesar), V_2O_5 (х.ч., Вектон), MoO_3 (х.ч., Вектон), Na_2CO_3 (х.ч., Реахим), $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-2x}$ (45,6% Co, ч.) и H_3PO_4 (х.ч., Реахим).

Приготовление катализаторов. Водный раствор ГПК состава $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ получали из стехиометрических количеств V_2O_5 , MoO_3 , H_2O_2 и H_3PO_4 по методике, разработанной в Институте катализа СО РАН [33]. Раствор соли ГПК состава $\text{Co}_{0,6}\text{H}_{3,8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (Co–MoV) получали растворением основного карбоната кобальта в горячем растворе ГПК-2 [34].

Синтез кислотного носителя $\text{Cs}_3\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs–SiW) проводили из водно-спиртовых растворов $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ и Cs_2CO_3 , смешанных в стехиометрических количествах. После старения в течение 24 часов образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили при комнатной температуре 12 ч [19].

Бифункциональный катализатор 1%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ (1%Ru/Cs–SiW) был приготовлен методом пропитки по влагеомкости носителя Cs–SiW водным раствором предшественника металла нитрозилнитрата рутения $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ с последующим восстановлением предшественника катализатора в токе водорода при 300 °С (скорость нагрева 1 °С/мин от комнатной температуры до 300 °С) в течение 2 ч [35].

Физико-химические методы исследования катализаторов. Текстульные характеристики цезиевых солей исследовали методом низкотемпературной адсорбции N_2 при –204 °С на установке ASAP-2400 (Micrometritics, США). Все образцы предварительно дегазировали в вакууме при 130–150 °С. Структура цезиевых солей подтверждалась методом ИК-спектроскопии на приборе Shimadzu FTIR-8300 в области 400–1800 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Исследование катализатора 1%Ru/Cs–SiW просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) проводили на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1.4 \AA .

Раствор Mo–V–P ГПК состава $\text{Co}_{0,6}\text{H}_{3,8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (Co–MoV) был исследован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{51}V и ^{31}P с использованием ЯМР-спектрометра высокого разрешения Bruker VANCE 400 при рабочих частотах 162,0 и 105,24 МГц с применением 85% H_3PO_4 и VOCl_3 в качестве внешних стандартов.

Испытание катализаторов проводили в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при интенсивном перемешивании (1 500 об./мин). Реакцию гидролиз-окисления ксилана проводили в диапазоне температур 100–120 °С и давлении искусственного воздуха 20 атм, гидролиз-восстановления полисахарида – при 160–190 °С атмосфере H_2 (50 атм).

Начальная концентрация ксилана и катализатора 1%Ru/Cs–SiW – 10 г/л, концентрация растворимого катализатора Co–MoV – 10 мМ (концентрация атомов ванадия в реакционной смеси 20 мМ). Субстрат и катализатор помещали в реактор, добавляли 45 мл воды, реактор закрывали, продували аргоном 6 раз, подавали в систему реакционную атмосферу (водород или воздух), доводили давление газа до рабочего значения и начинали нагрев автоклава. После достижения заданной температуры процесса (время нагревания составляло примерно 20–30 мин) отбирали нулевую пробу. В ходе реакции из автоклава периодически отбирали пробы реакционной смеси для анализа методом ВЭЖХ (в гидролиз-восстановлении через 1, 2, 3, 5 ч, в гидролиз-окислении через 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 5 ч).

ВЭЖХ анализ состава реакционной смеси проводили на хроматографе Shimadzu Prominence LC-20, оборудованном рефрактометрическим и диоднолучевым детекторами. Анализ на сахара и многоатомные спирты проводили на колонке Rezex RPM-Monosaccharide Pb²⁺ (Phenomenex, 300 мм·5,0 мм), термостатированной при 70°C. Для анализа кислот использовали колонку Rezex ROA-Organic Acids (Phenomenex, 300 мм·5,0 мм), термостатированную при 40°C. В качестве элюентов использовали подаваемую со скоростью 0,6 мл/мин деионизированную воду или 1,25 мМ водный раствор серной кислоты соответственно.

Расчет выходов продуктов гидролиз-окисления и гидролиз-восстановления ксилана проводили в мольных процентах (%) аналогично работе [23] по формуле:

$$Y = \frac{C_{\text{продукт}} V}{N_c \left(\frac{m_{\text{ксилан}}}{M_{\text{ост. ксилозы}}} \right)} \cdot 100, \quad (1)$$

где Y – выход продукта, $C_{\text{продукт}}$ – концентрация продукта (моль/л), V – объем реакционной смеси (л), N_c – коэффициент, учитывающий мольное соотношение углерода между продуктом и остатком ксилозы в структуре ксилана (для ксилита $N_c = 1$, для муравьиной кислоты $N_c = 5$), $m_{\text{ксилан}}$ – масса ксилана (г), $M_{\text{ост. ксилозы}}$ – молярная масса остатка ксилозы в структуре ксилана (132 г/моль).

Результаты и их обсуждение

Строение гетерополианиона растворимого катализатора Co–MoV подтверждена методом ЯМР-спектроскопии по методикам, описанным в предыдущих исследованиях [19, 33, 34]. Согласно результатам ЯМР на ядрах ⁵¹V и ³¹P раствор катализатора представляет собой сложную равновесную смесь, содержащую помимо гетерополианионов структуры Кеггина H⁺-ионы, катионы VO₂⁺, фосфорную кислоту и различные продукты их взаимодействий.

Текстурные характеристики катализатора 1%Ru/Cs–SiW и его носителя исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица). Анализ изотерм позволяет проследить за изменениями в структурных характе-

ристиках образцов. $\text{Cs}_3\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}$ обладает достаточно развитой удельной площадью поверхности (S_{BET}), которая составляет $195 \text{ м}^2/\text{г}$. Величина S_{BET} и объем микропор после нанесения рутения на носитель Cs-SiW снижаются, что связано с образованием наночастиц металла и блокированием микропор носителя. Удельная поверхность катализатора оказалась равна $110 \text{ м}^2/\text{г}$.

Текстурные характеристики Cs-SiW и $1\%\text{Ru/Cs-SiW}$ и концентрация кислотных центров типа Бренстеда и Льюиса

Катализатор	Кислотные центры типа Бренстеда, мкмоль/г	Кислотные центры типа Льюиса, мкмоль/г	S_{BET} ($\text{м}^2/\text{г}$)	$S_{\text{мезо}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$)	V_{μ} ($\text{см}^3/\text{г}$)
Cs-SiW	101	23	195	9	0,094	0,074
$1\% \text{ Ru/Cs-SiW}$	65	82	110	11	0,091	0,041

Примечание. S_{BET} – удельная поверхность, рассчитанная методом БЭТ; $S_{\text{мезо}}$ – удельная поверхность мезопор, V_{Σ} – суммарный объем пор, V_{μ} – объем микропор.

Строение гетерополианиона кислотного носителя Cs-SiW изучено методами ИК-спектроскопии и РФА (рис. 1, 2).

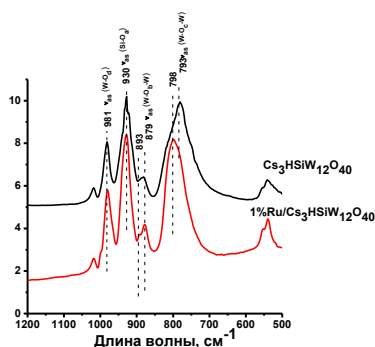


Рис. 1. ИК спектры кислотного носителя Cs-SiW и катализатора $1\%\text{Ru/Cs-SiW}$

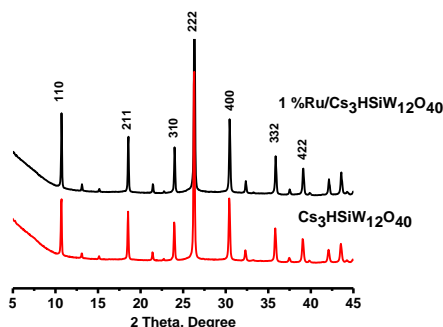


Рис. 2. Рентгенограммы кислотного носителя Cs-SiW и катализатора $1\%\text{Ru/Cs-SiW}$

Определение количества бренстедовских и льюисовских кислотных центров на поверхности $1\%\text{Ru/Cs-SiW}$ проведено методом адсорбции пиридина, контролируемой по *in-situ* ИК-анализу. Носитель Cs-SiW характеризуется высокой концентрацией бренстедовских кислотных центров (см. таблицу), их количество составляет 101 мкмоль/г . Концентрация льюисовских кислотных центров для Cs-SiW значительно ниже (23 мкмоль/г). Однако после нанесения Ru количество бренстедовских центров уменьшается, а число центров Льюиса, наоборот, возрастает. Так, для $1\% \text{ Ru/Cs-SiW}$ количество кислотных центров Льюиса составило 82 мкмоль/г , а количество кислотных центров Бренстеда – 65 мкмоль/г .

На ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в области $500\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, характерные для аниона кегинского типа $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Положения максимумов полос поглощения соответствуют литературным данным [36–38]. Так, полоса в области $980\text{--}960 \text{ см}^{-1}$ обусловлена асимметричными валент-

ными колебаниями концевых групп $M=O$, две полосы в области ~ 890 и $\sim 797 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям линейных и угловых мостиковых групп $M-O-M$. Полоса с низкой интенсивностью при 1020 см^{-1} в спектре относится к симметричному валентному колебанию связи $M=O$. Полосу при 930 см^{-1} относят к валентным колебаниям SiO_4 . Полосы с низкой интенсивностью в области $400-600 \text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям (полоса при 540 см^{-1} характеризует колебания SiO_4 группы). Полоса $520-500 \text{ см}^{-1}$ обусловлена деформационными колебаниями связи $M-O$.

Согласно данным РФА, цезиевая соль $Cs-SiW$ имеет кубическую структуру, преимущественное образование которой описано ранее [39]. Рефлексы рутения на дифрактограммах не обнаруживаются вследствие малого размера сформированных наночастиц.

Методами ИК-спектроскопии и РФА также изучено влияние нанесения металла, а именно процедуры восстановления предшественника при высокой температуре в токе сильного восстановителя водорода, на структуру гетерополианиона (см. рис. 1 и 2). Идентичность спектров ИК и РФА $Cs-SiW$ и $1\%Ru/Cs-SiW$ указывает на сохранение кислотного носителя после нанесения наночастиц металла [40].

Исследование катализатора $1\%Ru/Cs-SiW$ методом ПЭМ подтвердило высокодисперсное состояние благородного металла (рис. 3), средний размер наночастиц которого составил $(1,1 \pm 0,1) \text{ нм}$. Следует подчеркнуть, что частицы Ru характеризуются узким распределением частиц по размерам.

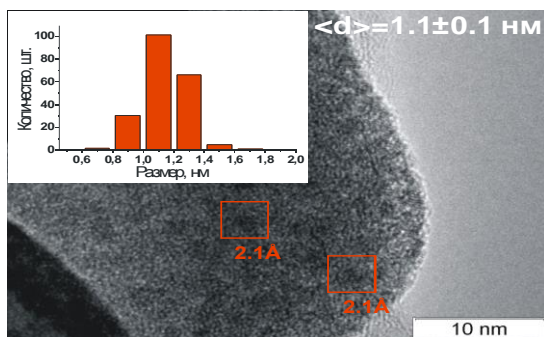


Рис. 3. Электронная микрофотография катализатора $1\%Ru/Cs-SiW$

Каталитические свойства раствора бифункционального катализатора гетерополикислоты $Co-MoV$ в одностадийном гидролиз-окислении ксилана изучены в автоклаве высокого давления. Выбор катализатора и условий его использования (концентрация, давление воздуха 20 атм) был сделан с учетом результатов наших предыдущих исследований, посвященных гидролиз-окислению целлюлозы [23]. Однако для превращения гемицеллюлозы (ксилана) были выбраны более мягкие условия ($100-120^\circ\text{C}$), так как ксилан растворим в воде и не имеет кристаллической структуры по сравнению с целлюлозой. Исследование реакционной смеси методом ВЭЖХ показало, что основным продуктом реакции является муравьиная кислота (рис. 4).

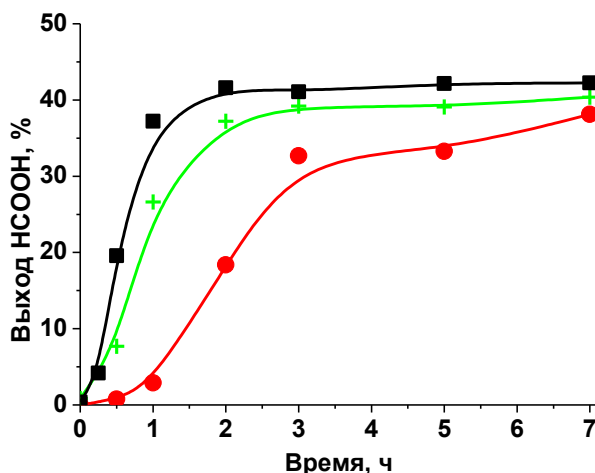


Рис. 4. Кинетические кривые накопления муравьиной кислоты в присутствии растворимого катализатора Co–MoV. Температуры реакции: ■ – 120°C, + – 110°C, ● – 100°C

Кроме того, обнаружены небольшие количества побочных продуктов – уксусной кислоты, формальдегида (не более 2% каждого) и ксилозы (до 6%), – выход которых с увеличением температуры быстро падает. По окончании реакции образуется достаточно чистый раствор целевого продукта, содержащий только незначительные примеси уксусной кислоты и формальдегида (< 1%). Максимальные выходы муравьиной кислоты достигаются через 7 ч реакции при всех выбранных температурах и находятся в диапазоне 38–42%. Наибольший выход муравьиной кислоты (42%) получен при 120°C. Кинетические данные, полученные при разных температурах, позволили определить величину наблюдаемой энергии активации гидролиз-окисления ксилана, которая составила 82 кДж/моль. Полученная энергия активации близка к энергии активации для процесса гидролиз-окисления целлюлозы (80 кДж/моль) [23].

В целом можно отметить, что достигнутые выходы муравьиной кислоты из ксилана хорошо согласуются с полученными в литературе данными. Так, Дж. Альберт и соавт. продемонстрировали возможность превращения ксилана в муравьиновую кислоту с выходом до 40% [12, 13]. Других работ, посвященных получению муравьиной кислоты из ксилана в присутствии растворимого катализатора гетерополикислоты Co–MoV, в доступной нам литературе найти не удалось.

Каталитические свойства катализатора 1%Ru/Cs-SiW исследованы в процессе гидролиз-гидрирования ксилана в автоклаве при температурах 160, 180, 190°C в атмосфере водорода (рис. 5).

Анализ реакционных растворов методом ВЭЖХ показал, что при температуре 160°C реакция не происходит, так как какие-либо продукты превращения ксилана не наблюдались. Повышение температуры реакции до 180–190°C привело к образованию ксилита как основного продукта реакции. Кроме того, наблюдалось образование ксилозы с заметными выходами.

Линейная зависимость кинетических кривых образования ксилита из ксилана свидетельствует о нулевом наблюдаемом порядке реакции. Максимальные выходы ксилита и ксилозы составили 14 и 11% соответственно и были достигнуты через 7 ч реакции. Повышение температуры до 190°C приводит к увеличению выхода ксилита на 7% за 7 ч (т.е. в 1,5 раза), причем увеличение времени реакции до 10 ч позволяет получить ксилит с выходом 31%.

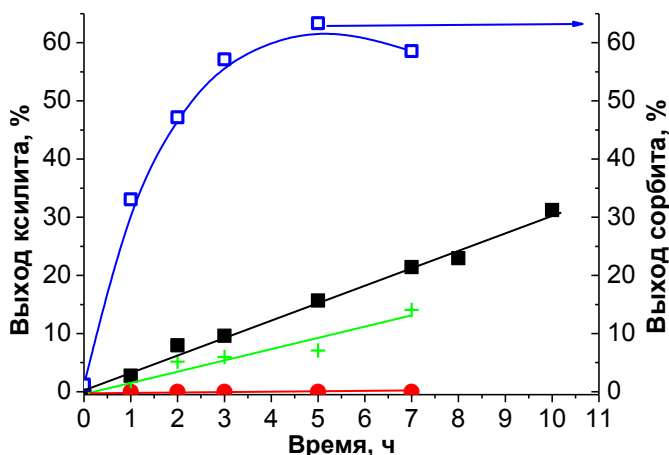


Рис. 5. Кривые накопления ксилита в реакции гидролиз-восстановления ксилана в присутствии 1%Ru/Cs–SiW. Температуры реакции: ■ – 190°C, + – 180°C, ● – 160°C. □ – кинетическая кривая накопления сорбита в гидролиз-восстановлении целлюлозы при 180°C в присутствии 1%Ru/Cs–SiW

В целом следует отметить, что умеренные выходы ксилита в гидролиз-восстановлении ксилана оказались неожиданным результатом, поскольку нам удалось переработать нерастворимый в воде и обладающий степенью кристалличности около 30% полисахарид целлюлозу в сорбит с выходом более 65% при температуре 180°C. Эксперимент с целлюлозой проводился в присутствии того же катализатора 1%Ru/Cs–SiW. Низкие скорости гидролиз-восстановления ксилана ранее наблюдались, например, авторами [31]. Авторам удалось достичь выходов ксилита около 30% в присутствии биметаллического катализатора Pt(2)Sn(0.25)/Al при температуре 190°C. Однако для достижения указанного выхода потребовалось 16 ч. Исследовательская группа под руководством М.Ф. Рибейру Перейру из Университета Порту (Португалия) также показала, что гидролиз-восстановление целлюлозы происходит при более низких температурах, чем ксилана. Для эффективной переработки гемицеллюлозы в присутствии высокодисперсного рутения, нанесенного на углеродные нанотрубки, авторы предложили использовать температуру 205°C, в то время как для деполимеризации целлюлозы оказалось достаточно 170°C [26, 27].

В данной ситуации для выявления лимитирующей стадии гидролиз-восстановления ксилана нами был проведен эксперимент по восстановле-

нию ксилозы при 180°C в присутствии катализатора 1%Ru/Cs–SiW. Оказалось, что уже в нулевой точке эксперимента (проба отбиралась сразу по достижении автоклава температуры реакции, т.е. через 20 мин после начала эксперимента) степень превращения ксилозы составила 80% при такой же величине выхода полиола. Данный результат свидетельствует о том, что реакция восстановления протекает с высокой селективностью, быстро и ее скорость определяется выбранным диапазоном температур. Сразу после достижения максимального значения концентрация ксилита уменьшилась и к 7 ч реакции составила только 44%. Эти результаты прямо свидетельствуют о нестабильности ксилита при высокой температуре. Таким образом, умеренные выходы ксилита, наблюдавшиеся в данной работе, могут быть обусловлены как лимитированием общего процесса гидролизом ксилана, скорость которого даже при незначительном понижении температуры реакции существенно падает практически до нулевой, так и близкими значениями скоростей деполимеризации полисахарида и деградации целевого продукта, не позволяющими накопить целевое соединение в достаточном количестве.

В целом можно отметить, что каталитические системы на основе наночастиц рутения, нанесенного на полиоксометаллатный носитель цезиевой соли Si–W гетерополиоксикислоты, ранее никогда не применялись в гидролиз-восстановлении ксилана в ксилит. Полученные выходы ксилита около 30% и трудности, связанные с гидролизом, согласуются с литературными данными, полученными с использованием твердых катализаторов без добавления растворимых сокатализаторов, таких как минеральные кислоты [26, 27, 31].

Заключение

В работе проведено исследование процессов гидролиз-окисления и гидролиз-восстановления распространенной гемицеллюлозы ксилана в ценные продукты – муравьиную кислоту и ксилит соответственно. Процессы осуществлялись в гидротермальных средах в окислительной (20%O₂–80%N₂) или восстановительной (H₂) атмосферах в присутствии новых бифункциональных катализаторов на основе гетерополиоксикислот. Для гидролиз-окисления ксилана в муравьиную кислоту использовался растворимый катализатор на основе Mo–V–P гетерополиоксикислоты Co_{0,6}H_{3,8}PМо₁₀V₂O₄₀, имеющей как кислотные, так и связанные с ванадием окислительно-восстановительные центры. Процесс гидролиз-восстановления полисахарида в ксилит проводили в присутствии твердого нерастворимого в воде катализатора наночастиц рутения (ОВ-центры), нанесенных на цезиевую соль Si–W гетерополиоксикислоты, 1%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀.

В результате проведенных исследований удалось определить экспериментальные условия (120°C за 7 ч) для получения муравьиной кислоты с выходом 42%. Полученные выходы сопоставимы с литературными данными [12, 13]. Гидролиз-восстановление ксилана впервые проведено с использованием катализатора на основе высокодисперсного рутения,

нанесенного на цезиевую соль ГПК. Удалось достичь выходов ксилана 32% при 190°C и 10 ч. Обнаружено, что ксилан значительно труднее подвергается гидролиз-восстановлению, чем кристаллический полисахарид целлюлоза. Подобные затруднения ранее были описаны в литературе при использовании твердых катализаторов без добавок минеральных кислот [26, 27, 31]. Исследование промежуточных стадий подтвердило высокие скорости и селективность протекания реакции восстановления, а низкие выходы ксилита могут быть обусловлены низкой скоростью гидролиза и / или недостаточной стабильностью ксилита в гидротермальной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-53-16027).

Литература

1. Bhaumik P., Dhepe P.L. Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates // *Catalysis Reviews*. 2016. V. 58, № 1. P. 36–112.
2. Van Putten R.-J., van der Waal J.C., de Jong E. et al. Hydroxymethylfurfural, a Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources // *Chemical Reviews*. 2013. V. 113, №3. P. 1499–1597.
3. Besson M., Gallezot P., Pinel C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts // *Chemical Reviews*. 2014. V. 114, № 3. P. 1827–1870.
4. Spiridon I. Hemicelluloses: structure and properties // *Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility*. 2nd ed. New York : Marcel Dekker, 2005. P. 475–487.
5. Deutschmann R., Dekker R.F.H. From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research // *Biotechnology Advances*. 2012. V. 3, № 6. P. 1627–1640.
6. Heinze T. Chemical Functionalization of Cellulose // *Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility*. 2nd ed. New York : Marcel Dekker, 2005. P. 551.
7. Deng W., Zhang Q., Wang, Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids // *Catalysis Today*. 2014. V. 234. P. 31–41.
8. Li J., Ding D.-J., Deng L. et al. Catalytic Air Oxidation of Biomass-Derived Carbohydrates to Formic Acid // *ChemSusChem*. 2012. V. 5, № 7. P. 1313–1318.
9. Weber M., Wang J.T., Wasmus S. et al. Formic Acid Oxidation in a Polymer Electrolyte Fuel Cell: A Real-Time Mass-Spectrometry Study // *Journal of The Electrochemical Society*. 1996. V. 143, № 7. P. L158–L160.
10. Serrano-Ruiz J.C., Braden, D.J., West R.M. et al. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 100. P. 184–189.
11. Zhizhina E.G., Matveev K.I., Russkikh V.V. Catalytic Synthesis of 1,4-Naphtho- and 9,10-Anthraquinones According to the Diene Synthesis Reaction for Pulp and Paper Industry // *Chemistry for Sustainable Development*. 2004. V. 12, № 1. P. 47–51.
12. Wolfel R., Taccardi N., Bosmann A. et al. Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen // *Green Chemistry*. 2011. V. 13, № 10. P. 2759–2763.
13. Albert J., Wolfel R., Bosmann A. et al. Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators // *Energy & Environmental Science*. 2012. V. 5, № 7. P. 7956–7962.
14. Lu T., Hou Y., Wu W. et al. Formic acid and acetic acid production from corn cob by catalytic oxidation using O₂ // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 171. P. 133–139.

15. Zhang J., Sun M., Liu X. et al. Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields // *Catalysis Today*. 2014. V. 233. P. 77–82.
16. Reichert J., Albert J. Detailed Kinetic Investigations on the Selective Oxidation of Biomass to Formic Acid (OxFA Process) Using Model Substrates and Real Biomass // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. V. 5, № 8. P. 7383–7392.
17. Tian J. et al. Hydrolysis of Cellulose over $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x = 1-3$) Heteropoly Acid Catalysts // *Chemical Engineering Technology*. 2011. V. 34, № 3. P. 482–486.
18. Pank S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance // *Biotechnology for Biofuels*. 2010. V. 46. P. 6935–6937.
19. Kozhevnikov I.V. *Catalysis by polyoxometalates*. Liverpool : Wiley, 2002. 201 p.
20. Grosh A.K., Moffat J.B. Acidity of heteropoly compounds // *J. Catalysis*. 1986. V. 101. P. 238–242.
21. Rafiee E., Jafari H. A practical and green approach towards synthesis of dihydropyrimidinones: Using heteropoly acids as efficient catalysts // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2006. V. 16, № 9. P. 2463–2466.
22. Evtuguin D.V., Pascoal Neto C., Pedrosa De Jesus J.D. Bleaching of kraft pulp by oxygen in the presence of polyoxometalates // *Journal of Pulp and Paper Science*. 1998. V. 24, № 4. P. 133–140.
23. Shatalov A.A., Evtuguin D.V., Pascoal Neto, C. Cellulose degradation in the reaction system O_2 /heteropolyanions of series $[\text{PMo}_{(12-n)}\text{V}_n\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$ // *Carbohydrate Polymers*. 2000. V. 43, № 1. P. 23–32.
24. Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V. et al. Hydrolytic Oxidation of Cellulose to Formic Acid in the Presence of Heteropoly Acid Catalysts for Efficient Processing of Lignocellulosic Biomass // *Catalysis Today*. 2016. V. 278, № 1. P. 74–81.
25. Liu M., Deng W., Zhang Q., Wang Y., Wang Ye. Polyoxometalate-supported ruthenium nanoparticles as bifunctional heterogeneous catalysts for the conversions of cellobiose and cellulose into sorbitol under mild conditions // *Chemical Communication*. 2011. V. 47. P. 9717–9719.
26. Reyes-Luyanda D., Flores-Cruz J., Morales-Pérez P.J. et al. Bifunctional Materials for the Catalytic Conversion of Cellulose into Soluble Renewable Biorefinery Feedstocks // *Topics in Catalysis*. 2012. V. 55, № 3. P. 148–161.
27. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Orfao J.J.M., Ribeiro Pereira M.F. Carbon supported Ru-Ni bimetallic catalysts for the enhanced one-pot conversion of cellulose to sorbitol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 217. P. 265–274.
28. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Orfao J.J.M., Ribeiro Pereira M.F. A one-pot method for the enhanced production of xylitol directly from hemicellulose (corn cob xylan) // *RSC Advanced*. 2016. V. 6. P. 95320–95327.
29. Ennaert T., Feys S., Hendriks D., Jacobs P.A., Sels B.F. Reductive splitting of hemicellulose with stable ruthenium-loaded USY zeolites // *Green Chemistry*. 2016. V. 18, № 19. P. 5295–5304.
30. Kusema B.T., Faba L., Kumar N. et al. Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst // *Catalysis Today*. 2012. V. 196, № 1. P. 26–33.
31. Mikkola J.-P., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Väyrynen J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol // *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 196, is. 1. P. 177–185.
32. Tathod A.P., Dhepe P.L. Efficient method for the conversion of agricultural waste into sugar alcohols over supported bimetallic catalysts // *Bioresource Technology*. 2015. V. 178. P. 36–44.

33. Yi G., Zhang Y. One-Pot Selective Conversion of Hemicellulose (Xylan) to Xylitol under Mild Condition // ChemSusChem Communications. 2012. V. 5. P. 1383–1387.
34. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. Новые методы синтеза молибдованадофосфорных гетерополикислот // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 5. С. 795–300.
35. Odyakov V.F., Zhizhina E.G. A novel method of the synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acid solution // Kinetics and Catalysis. 2008. V. 95, № 1. P. 21–28.
36. Ayusheev A., Taran O., Seryak I., Podyacheva O., Descorme C., Besson M., Kibisa L., Boronina A., Romanenko A., Ismagilova Z., Parmona V. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V. 146. P. 177–185.
37. Lee K.-Y., Misono M. Heteropoly compounds // Handbook of heterogeneous catalysis. 1997. V. 1. P 118–131.
38. Hill C.L. Chapter 4.11 Polyoxometalates: Reactivity // Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology / eds: J.A. McCleverty, T.J. Meyer. San Diego : Elsevier Ltd., 2003. 679–759 p.
39. Казанский Л.П. Исследование полиоксометаллатов методом ИК спектроскопии // Известия АН СССР. Сер. хим. 1975. Т. 3. С. 499–520.
40. Gayraud P.-Y., Essayem N., Védrine J.C. H₃PW₁₂O₄₀ acid dispersed on its Cs salt: improvement of its catalytic properties by mechanical mixture and grinding // Catalysis Letters. 1998. V. 56. P. 35–41.
41. Bobleter O. Hydrothermal degradation and fractionation of saccharides // Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. 2nd ed. New York : Marcel Dekker, 2005. P. 893–913.

Информация об авторах:

Медведева Татьяна Борисовна, инженер лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru

Громов Николай Владимирович, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gromov@catalysis.ru

Родикова Юлия Анатольевна, канд. хим. наук, младший научный сотрудник группы катализаторов и процессов на основе гетерополикислот Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: rodikova@catalysis.ru

Тимофеева Мария Николаевна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

Жижина Елена Георгиевна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы катализаторов и процессов на основе гетерополикислот Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: zhizh@catalysis.ru

Амонье Сириль, доктор, ведущий научный сотрудник, руководитель группы сверхкритических флюидов Института химии конденсированной материи Бордо (г. Бордо, Франция).

Таран Оксана Павловна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: oxanap@catalysis.ru

**T.B. Medvedeva¹, N.V. Gromov^{1,2}, Yu.A. Rodikova¹, M.N. Timofeeva^{1,2},
E.G. Zhizhina¹, C. Aymonier³, O.P. Taran^{1,2}**

¹ Borekov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia)

² Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)

³ Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux-UMR 5026 (Pessac, France)

Xylan catalytic processing to produce formic acid and xylitol in the presence of heteropoly acids

Gradually decreasing high-quality stocks of nonrenewable fossil resources necessitate creating technologies based on the processing of an alternative, renewable, environmentally friendly raw material, plant biomass (lignocellulose). One of the promising research areas in biomass transformation is the development of one-pot processes for the direct production of valuable chemicals from plant raw materials over bifunctional catalysts. The plant polysaccharide xylan, which is contained in agricultural wastes such as corn cobs and sunflower husks, can be clearly identified as a promising raw material for its direct one-pot processing to chemicals. When a one-pot hydrolysis-oxidation process is used, xylan can be transformed into formic acid, which is a promising reducing agent and an alternative to molecular hydrogen. The transformation of the xylan via a one-pot hydrolysis-hydrogenation enables obtaining xylitol, known to be a sugar substitute in the food and pharmaceutical industries.

The aim of this work was a systematic study of one-pot hydrolysis-oxidation and hydrolysis-hydrogenation processes of xylan into formic acid and xylitol, respectively, in the presence of promising bifunctional catalysts based on heteropoly acids.

Hydrolysis-oxidation of xylan was studied in a solution of the bifunctional Mo-V-P heteropoly acid catalyst (HPA). The composition of the catalyst was $\text{Co}_{0.6}\text{H}_{3.8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$. The HPA was obtained from the stoichiometric mixture of V_2O_5 , MoO_3 , H_2O_2 , H_3PO_4 , and CoCO_3 precursors. The catalyst developed possessed both acidic and vanadium-bound oxidation catalytic centers. Transformations of the polysaccharide were carried out in an autoclave under hydrothermal conditions at temperatures of 100–120 °C and a 20 bar air mixture pressure. To obtain kinetic data, samples of the reaction mixture were collected from the autoclave for HPLC and total organic carbon analysis. An optimal process temperature of 120 °C was determined for the hydrolysis-oxidation reaction of xylan to formic acid. A 42% yield of formic acid was reached under the optimal conditions.

The conversion of xylan to xylitol via the hydrolysis-hydrogenation process was studied in the presence of a solid bifunctional catalyst of ruthenium nanoparticles supported on an acidic support of cesium salt of Si-W heteropolyacid, 1% $\text{Ru/Cs}_3\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}$. The transformation of xylan was carried out in a high-pressure autoclave under hydrogen atmosphere (50 atm) and at 160–190 °C temperatures. The catalyst testing enabled a 32% xylan yield under optimal conditions (190 °C and a reaction time of 10 h).

Keywords: hydrolysis-oxidation; hydrolysis-reduction; xylan; formic acid; xylitol; bifunctional catalyst; heteropolyacid; ruthenium.

References

1. Bhaumik P., Dhepe P.L. Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates. *Catalysis Reviews*. 2016;58(1):36–112.

2. Van Putten R.-J., van der Waal J.C., de Jong E. et al. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews*. 2013;113(3):1499–1597.
3. Besson M., Gallezot P., Pine C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical Reviews*. 2014;114(3):1827–1870.
4. Spiridon I. Hemicelluloses: structure and properties. *Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility*. Second ed. NY : Marcel Dekker, 2005. P. 475–487.
5. Deutschmann R., Dekker R.F.H. From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research. *Biotechnology Advances*. 2012;6:1627–1640.
6. Heinze T. Chemical Functionalization of Cellulose. *Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility*. Second ed. NY : Marcel Dekker, 2005. P. 551.
7. Deng W., Zhang Q., Wang Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. *Catalysis Today*. 2014;234:31–41.
8. Li J., Ding D.-J., Deng L. et al. Catalytic Air Oxidation of Biomass-Derived Carbohydrates to Formic Acid. *ChemSusChem*. 2012; 5(7):1313–1318.
9. Weber M., Wang J.T., Wasmus S. et al. Formic Acid Oxidation in a Polymer Electrolyte Fuel Cell: A Real-Time Mass-Spectrometry Study. *Journal of The Electrochemical Society*. 1996;143(7):L158–L160.
10. Serrano-Ruiz J.C., Braden D.J., West R.M. et al. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;100:184–189.
11. Zhizhina E.G., Matveev K.I., Russkikh V.V. Catalytic Synthesis of 1,4-Naphtho- and 9,10-Anthraquinones According to the Diene Synthesis Reaction for Pulp and Paper Industry. *Chemistry for Sustainable Development*. 2004;12(1):47–51.
12. Wolfel R., Taccardi N., Bosmann A. et al. Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen. *Green Chemistry*. 2011;13(10):2759–2763.
13. Albert J., Wolfel R., Bosmann A. et al. Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators. *Energy & Environmental Science*. 2012;5(7):7956–7962.
14. Lu T., Hou Y., Wu W. et al. Formic acid and acetic acid production from corn cob by catalytic oxidation using O₂. *Fuel Processing Technology*. 2018;171:133–139.
15. Zhang J., Sun M., Liu X. et al. Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields. *Catalysis Today*. 2014;233:77–82.
16. Reichert J., Albert J. Detailed Kinetic Investigations on the Selective Oxidation of Biomass to Formic Acid (OxFA Process) Using Model Substrates and Real Biomass *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5(8):7383–7392.
17. Tian J. et al. Hydrolysis of Cellulose over Cs_xH_{3–x}PW₁₂O₄₀ (X = 1–3) Heteropoly Acid Catalysts. *Chemical Engineering Technology*. 2011;34(3):482–486.
18. Pank S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance. *Biotechnology for Biofuels*. 2010;46:6935–6937.
19. Kozhevnikov, I. V. Catalysis by polyoxometalates. Liverpool : Wiley, 2002. 201 p.
20. Grosh A.K., Moffat J. B. Acidity of heteropoly compounds. *J. Catalysis*. 1986;101:238–242.
21. Rafiee E., Jafari H. A practical and green approach towards synthesis of dihydropyrimidinones: Using heteropoly acids as efficient catalysts. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2006;16(9):2463–2466.
22. Evtuguin D.V., Pascoal N.C., Pedrosa De Jesus J.D. Bleaching of kraft pulp by oxygen in the presence of polyoxometalates. *Journal of Pulp and Paper Science*. 1998;24(4):133–140.
23. Shatalov A.A., Evtuguin D.V., Pascoal Neto C. Cellulose degradation in the reaction system O₂/heteropolyanions of series [PMo_(12–n)V_nO₄₀]_(3+n)[–]. *Carbohydrate Polymers*. 2000;43(1):23–32.

24. Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V. et al. Hydrolytic Oxidation of Cellulose to Formic Acid in the Presence of Heteropoly Acid Catalysts for Efficient Processing of Lignocellulosic Biomass. *Catalysis Today*. 2016;278(1):74–81.
25. Liu M., Deng W., Zhang Q., Wang Y., Wang Ye. Polyoxometalate-supported ruthenium nanoparticles as bifunctional heterogeneous catalysts for the conversions of cellobiose and cellulose into sorbitol under mild conditions. *Chemical Communication*. 2011;47:9717–9719.
26. Reyes-Luyanda D., Flores-Cruz J., Morales-Pérez P.J. et al. Bifunctional Materials for the Catalytic Conversion of Cellulose into Soluble Renewable Biorefinery Feedstocks. *Topics in Catalysis*. 2012;55(3):148–161.
27. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Orfao J.J.M., Ribeiro Pereira M.F. Carbon supported Ru-Ni bimetallic catalysts for the enhanced one-pot conversion of cellulose to sorbitol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;217:265–274.
28. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Orfao J.J.M., Ribeiro Pereira M.F. A one-pot method for the enhanced production of xylitol directly from hemicellulose (corn cob xylan). *RSC Advanced*. 2016;6:95320–95327.
29. Ennaert T., Feys S., Hendriks D., Jacobs P.A., Sels B.F. Reductive splitting of hemicellulose with stable ruthenium-loaded USY zeolites. *Green Chemistry*. 2016;18(19):5295–5304.
30. Kusema B.T., Faba L., Kumar N. et al. Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst. *Catalysis Today*. 2012;196(1):26–33.
31. Mikkola J.-P., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Väyrynen J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol. *Applied Catalysis A: General*. 1999;1(196):177–185.
32. Tathod A.P., Dhepe P.L. Efficient method for the conversion of agricultural waste into sugar alcohols over supported bimetallic catalysts. *Bioresource Technology*. 2015;178:36–44.
33. Yi G., Zhang Y. One-Pot Selective Conversion of Hemicellulose (Xylan) to Xylitol under Mild Condition. *ChemSusChem Communications*. 2012;5:1383–1387.
34. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I. New methods for the synthesis of molybdovanadophosphoric heteropolyacids. *Kinetics and catalysis*. 1995;5(36):795–300. (In Russian)
35. Odyakov V.F., Zhizhina E.G. A novel method of the synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acid solution. *Kinetics and Catalysis*. 2008;95(1):21–28.
36. Ayusheev A., Taran O., Seryak I., Podyacheva O., Descorme C., Besson M., Kibisa L., Boronina A., Romanenko A., Ismagilova Z., Parmona V. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. P. 177–185.
37. Lee K.-Y., Misono M. Heteropoly compounds. *Handbook of heterogeneous catalysis*. 1997;1:118–131.
38. Hill C.L. Chapter 4.11 Polyoxometalates: Reactivity. McCleverty J.A., Meyer T.J. (eds) *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*. San Diego: Elsevier Ltd., 2003:679–759.
39. Kazanskiy L.P. Investigation of polyoxometalates by IR spectroscopy. *Izv. of USSR AS. Ser. khim*. 1975;3:499–520. (In Russian)
40. Gayraud P.-Y., Essayem N., Védrine J.C. H₃PW₁₂O₄₀ acid dispersed on its Cs salt: improvement of its catalytic properties by mechanical mixture and grinding. *Catalysis Letters* 1998;56:35–41.
41. Bobleter O. Hydrothermal degradation and fractionation of saccharides. Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. Second ed. NY : Marcel Dekker, 2005. P. 893–913.

Information about the authors:

Medvedeva Tatyana B., Engineer, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru

Gromov Nikolai V., PhD, Researcher, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation); associate professor, Department of Engineering Issues of Ecology, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: gromov@catalysis.ru

Rodikova Julia A., PhD, Junior researcher, Group of Catalysts and Processes Based on Heteropoly Acids, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: rodikova@catalysis.ru

Zhizhina Elena G., Doctor in Chemistry, Professor, lead scientist and head, Group of Catalysts and Processes Based on Heteropoly Acids, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: zhizh@catalysis.ru

Timofeeva Maria N., Doctor in Chemistry, Professor, lead scientist, Laboratory of Catalytic Processes for the Synthesis of Organoelement Compounds, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation); professor, Department of Engineering Issues of Ecology, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

Aymonier Cyril, PhD, Directeur de Recherche, Leader of the Group of Supercritical Fluids, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Bordeaux, France).

Taran Oxana P., Doctor in Chemistry, Professor, lead scientist, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation); professor, Department of Engineering Issues of Ecology, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: oxanap@catalysis.ru