

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

На правах рукописи

Мирошникова Ангелина Викторовна

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ
ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ЭТАНОЛЛИГНИНОВ И
ДРЕВЕСИНЫ В СРЕДЕ ЭТАНОЛА**

1.4.4 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н, профессор

Кузнецов Борис Николаевич

Красноярск – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ	9
1.1 Состав и строение лигнинов	9
1.2. Методы выделения лигнинов из растительной биомассы.....	12
1.2.1 Выделение технических лигнинов	13
1.2.2 Выделение органосольвентных лигнинов	15
1.3 Термические превращения лигнинов.....	20
1.3.1 Пиролиз лигнинов	20
1.3.2 Терморастворение лигнинов.....	21
1.3.3 Гидрирование лигнинов	25
1.4. Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы	29
1.5 Заключение по литературному обзору	34
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	35
2.1 Используемое сырье и реагенты.....	35
2.2 Методика выделения органосольвентных лигнинов.....	38
2.3 Методики изучения термических превращений лигнинов и древесины	39
2.4 Способы предобработки древесины	41
2.5. Методы исследования лигнинов, древесины и продуктов их термических превращений	42
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	45
3.1. Термические превращения этаноллигнинов древесины в среде этанола	45

3.2 Каталитические превращения этанолигнинов древесины в среде этанола.....	54
3.2.1 Конверсия этанолигнина сосны в присутствии катализаторов $B_2O_3-Al_2O_3$ и $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$	54
3.2.2 Конверсия этанолигнина сосны в присутствии катализаторов $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$	55
3.3 Каталитическое гидрирование этанолигнинов древесины в среде этанола.....	63
3.3.1 Гидрирование этанолигнинов пихты и лиственницы в присутствии катализаторов ZrO_2 и Pt/ZrO_2	63
3.3.2 Гидрирование этанолигнина осины в присутствии катализаторов $Ru/углерод$, Pt/ZrO_2 и $NiCuMo/SO_2$	68
3.4 Каталитическое гидрирование древесины в среде этанола.....	71
3.4.1 Превращения компонентов древесины лиственницы в присутствии катализатора Ru/C	72
3.4.2 Превращения компонентов древесины осины в присутствии катализаторов $Ru/углерод$, Pt/ZrO_2 и $NiCuMo/SiO_2$	82
3.5 Фракционирование биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу	88
Заключение	103
ВЫВОДЫ.....	105

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Лигноцеллюлозная биомасса, к которой относится древесина, является экологически безопасным, возобновляемым ресурсом для производства ценных химических веществ и жидких топлив. Основными структурными компонентами древесной биомассы являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин [1]. В настоящее время в промышленных технологиях используется целлюлозный компонент древесины, а лигнин остается крупнотоннажным отходом, который частично утилизируется сжиганием для получения тепловой энергии. Новые перспективные методы получения целлюлозы основаны на использовании органических растворителей [2, 3]. Образующиеся при этом органосольвентные лигнины не содержат серы и обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с традиционными техническими лигнинами. Это делает актуальной разработку каталитических методов деполимеризации органосольвентного лигнина с получением фенольных и ароматических соединений. Эффективность процессов каталитической деполимеризации лигнинов возрастает при использовании алифатических спиртов, которые могут выступать в качестве растворителя и восстановителя. Актуальной задачей является подбор эффективных катализаторов и условий восстановительной деполимеризации лигнина в мономерные фенольные соединения и создания на этой основе новых подходов к комплексной переработке всех основных компонентов древесной биомассы в ценные химические продукты.

Цель работы - разработка новых методов каталитической деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола, изучение состава и строения полученных химических продуктов.

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

1. Определить оптимальные условия осуществления термических превращений этаноллигнинов хвойных и лиственных пород деревьев в среде

этанол в интервале температур 250-400 °С на выход жидких, твердых и газообразных продуктов.

2. Установить влияние твердых кислотных и бифункциональных катализаторов на выход продуктов каталитических превращений этанолигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола при температурах 250-350 °С.

3. Исследовать влияние бифункциональных Ni, Ru, Pt - содержащих катализаторов на выход продуктов гидрирования этанолигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола при температурах 200-250 °С.

4. Изучить состав и строение продуктов термических и каталитических превращений древесных этанолигнинов и древесины хвойных и лиственных пород с помощью физико-химических и химических методов анализа.

5. Разработать новый метод экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу.

Научная новизна. Впервые установлено значительное (до 2-х раз) увеличение выхода жидких углеводородных продуктов и содержания в них метоксифенолов при использовании бифункциональных Ru, Pt и Ni – содержащих катализаторов в процессах термической конверсии древесных этанолигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола при температуре 250-300 °С. Наиболее высокие выходы жидких продуктов и мономерных метоксифенолов достигнуты в процессах гидрирования водородом этанолигнина (93 мас.% и 10 мас.%) и древесины осины (90 мас.% и 50 мас.%) при температуре 250 °С в присутствии бифункциональных катализаторов Pt/ZrO₂ и Ru/углерод.

Разработан новый метод фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанный на интеграции процессов щелочной экстракции ксилана из древесины и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта в среде этанола при 225 °С в присутствии катализатора Ru/углерод.

Практическая значимость. Разработанные методы каталитической деполимеризации лигнинов в среде этанола могут быть использованы для утилизации лигнина и древесных отходов с получением ценных химических продуктов, включая целлюлозу, ксилан и компоненты моторных топлив.

Методология и методы исследования. Состав и строение полученных химических продуктов установлены физико-химическими (хромато-масс-спектрометрия, гельпроникающая хроматография, газовая хроматография, ИК-спектроскопия, дифрактометрия, элементный анализ) и химическими методами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Термические превращения этаноллигнинов и нативных лигнинов хвойной и лиственной древесины в среде этанола.

2. Каталитические превращения этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины в среде этанола в присутствии кислотных и бифункциональных катализаторов.

3. Гидрирование этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины в среде этанола в присутствии бифункциональных Ru, Pt, Ni -содержащих катализаторов.

4. Гидрирование хвойной и лиственной древесины водородом и муравьиной кислотой в среде этанола в присутствии бифункциональных Ru, Pt, Ni -содержащих катализаторов.

5. Физико-химические исследования состава и строения жидких, твердых и газообразных продуктов термической и каталитической конверсии этаноллигнинов и нативных лигнинов древесины.

6. Новый метод экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу.

Степень достоверности результатов. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы экспериментальными данными, полученными в работе с применением современных физико-химических методов (хромато-масс-спектрометрии, гельпроникающей хроматографии, газовой хроматографии, ИК-спектроскопии,

дифрактометрии), не противоречат известным положениям физической химии и базируются на воспроизводимых результатах и тщательно обоснованных выводах.

Апробация работы. Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на следующих международных и российских научных конференциях: Всероссийская научно-практическая конференция «Лесной и химический комплексы-проблемы и решения» (Красноярск, 2016), VI Всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2017), Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Нижний Новгород, 2017; Казань, 2021), Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Новосибирск, 2017; Красноярск, 2019), XXXI Международная научно-техническая конференция "Реактив-2018", (Минск, 2018), XI международная конференция “Механизмы каталитических реакций” (Сочи, 2019), V международная конференция «Катализ для возобновляемых ресурсов: Топливо, энергия, химикаты» (Агиос Николаос, Греция 2019), VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2020).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХХТ СО РАН:

- проект ГЗ АААА-А17-117021310218-7 «Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды»;

- проект ГЗ 121031500209-6 «Исследования механизмов каталитических реакций в водной и водно-органической средах, реакционной способности и физико-химических свойств веществ из природного органического сырья с применением комплекса экспериментальных и теоретических методов»;

- грант РФФИ №16-13-10326 (АААА-А16-116051810087-2);

- грант РФФИ №21-13-00250 (121051100083-4);

- грант РФФИ № 18-53-16001 (АААА-А18-118042890009-6).

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в получении результатов, в разработке планов и задач исследований, в проведении экспериментальной работы, в обработке полученных результатов и в подготовке публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных материалов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 190 наименований. Работа изложена на 121 странице, содержит 45 рисунков, 35 таблиц.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ

1.1 Состав и строение лигнинов

Стенки растительных клеток состоят из лигнина, придающего механическую прочность структуре растения. Лигнин служит клеем в лигноцеллюлозе и обеспечивает структурную целостность растения, водонепроницаемость и устойчивость к воздействию окружающей среды (рис. 1) [4, 5]. Древесина является основным источником лигнина в мире. Термин «лигнин» объединяет большую группу ароматических биополимеров, и является вторым самым распространенным биополимером на Земле. На его долю приходится около 30% веса древесины, придающей древесине жесткость и антимикробные свойства [4, 6].

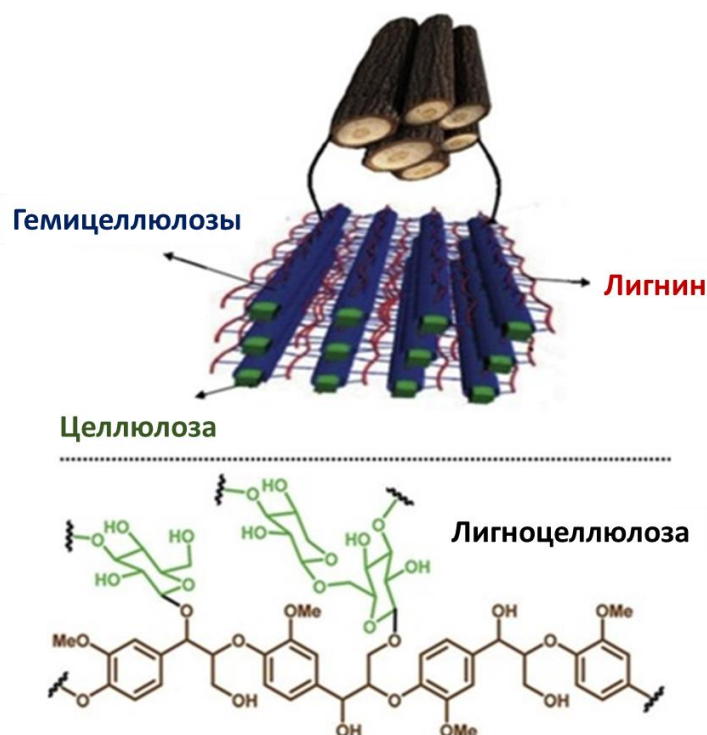


Рисунок 1 - Схематическое изображение расположения целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина в растительной клетке древесины. И общее структурное представление лигноцеллюлозы [5]

Лигнин представляет собой гетерогенный биополимер состоящий из фенилпропановых структурных фрагментов, связанных между собой различными связями. Основными структурными фрагментами являются: гваяцильные звенья

(G), которые имеют одну группу арил-ОСН₃ и являются производными кониферилового спирта, сиригильные звенья (S), с двумя группами арил-ОСН₃ и являются производными синапилового спирта, и -гидроксифенильные звенья (H), которые не имеют групп ОСН₃ и являются производными п-кумарилового спирта (рис.2) [7, 8]. Содержание лигнина варьируется у разных типов растений, например, хвойные породы древесины содержат 27–33%, лиственные - 18–25% и травянистые растения - 17–24% [9]. Лигнин хвойных пород древесины в основном состоит из кониферилового спирта, лигнин лиственных пород содержит как конифериловый, так и синапиловый спирты, а травяной лигнин содержит все три вышеупомянутых компонента [10]. Биосинтез лигнина идет по фенилпропаноидному пути и производится окислительной полимеризацией монолигнолов, катализируемой лакказой, ферментом, содержащим ион меди в своем реакционном центре [11].

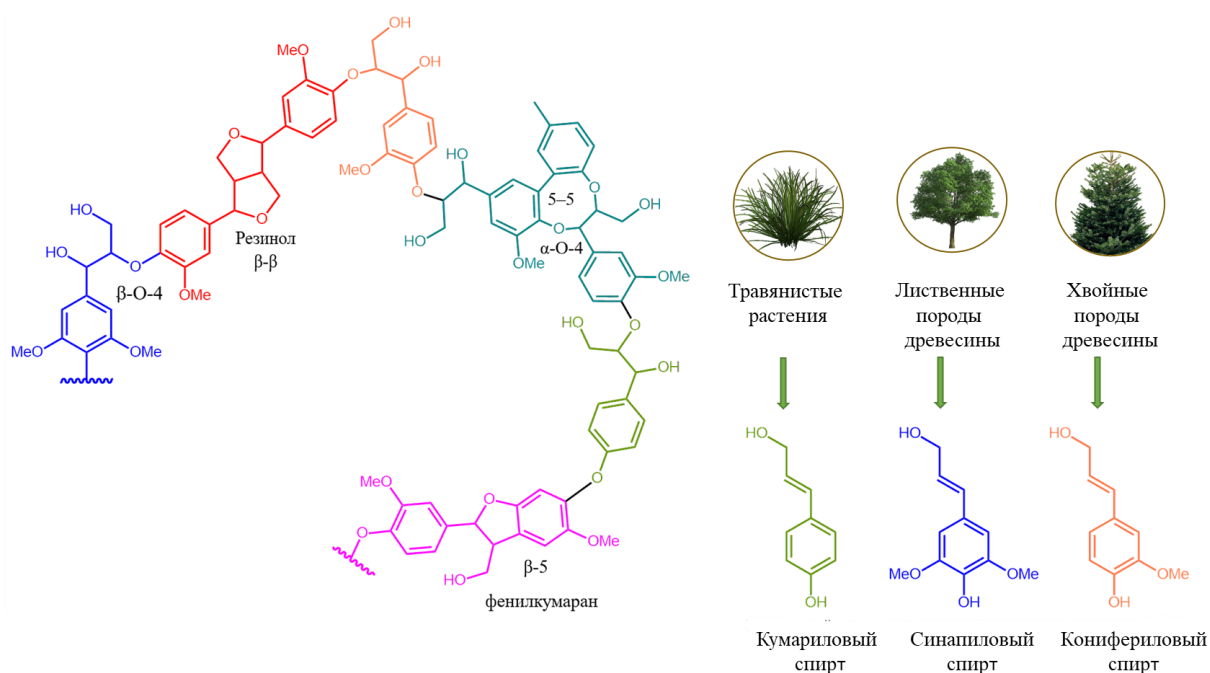


Рисунок 2 - Фрагмент макромолекулы лигнина и его структурные фрагменты

Мономеры лигнина преимущественно связаны между собой С-О и С-С связями. Такими как β-О-4 (β-ариловый эфир), 4-О-5 (диариловый эфир), α-О-4 (α-ариловый эфир), β-5 (фенилкумаран), β-β (резинол), β-1 (спиродиенон) или 5-5 (рис.3) [8, 12] Наиболее распространенной является β-О-4 связь как в хвойных, так

и в лиственных породах. Доля устойчивых связей (β - β , β -5, β -1 и 5-5) в лигнине хвойных пород выше, чем в лигнине лиственных пород, поскольку синрингильные звенья, в которых как 3-, так и 5-положения ароматического кольца защищены от образования связи С-С, приводят к менее прочным связям С-С и более высоким содержаниям легко расщепляемых связей β -О-4, а свободная позиция С₅ в гваяцильной единице (G) в лигнинах хвойных пород древесины, может образовывать устойчивые С-С связи, следовательно, лигнин хвойных пород гораздо более сконденсирован, чем лигнин лиственных пород [13-15].

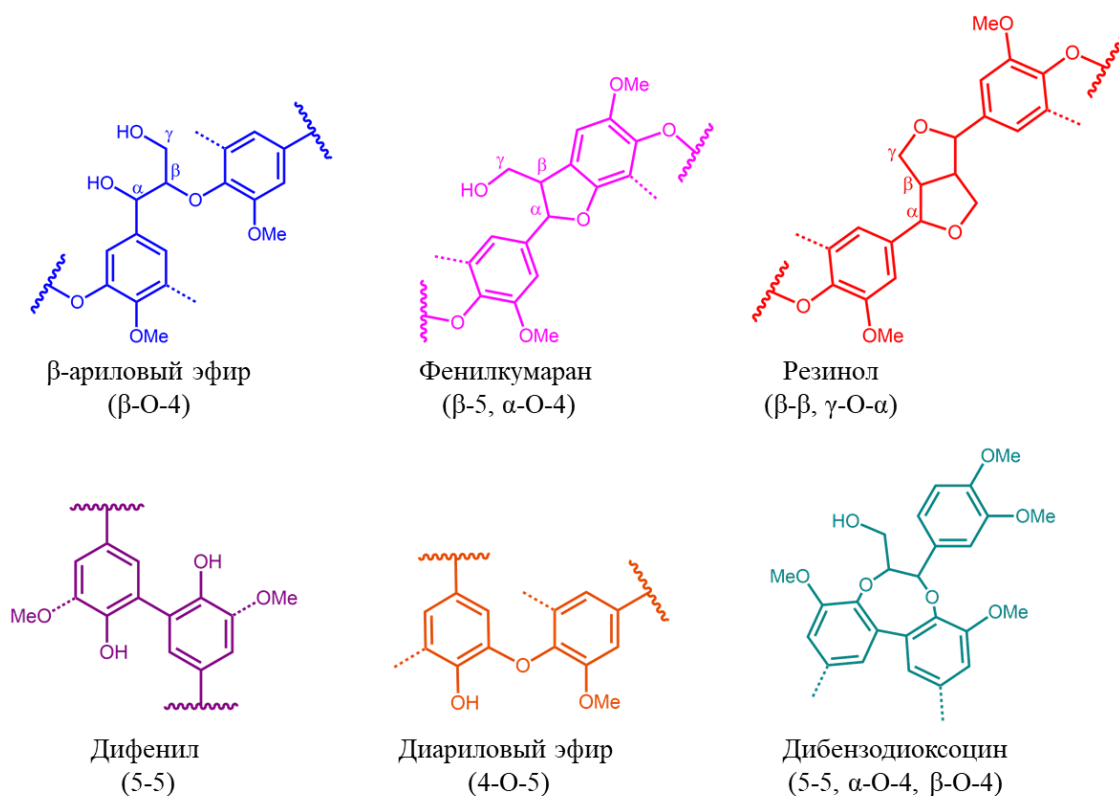


Рисунок 3 - Типы связей в лигнине

Природный лигнин в основном состоит из трех элементов: углерода, водорода и кислорода. Содержание углерода в лигнине древесины хвойных и лиственных пород составляет 60–65% и 56–60% соответственно, тогда как содержание углерода в целлюлозе составляет всего 44,4% [16-18].

Функциональные группы, включая гидроксильную спиртовую, фенольную гидроксильную, карбонильную, карбоксильную и метоксильную являются

важными структурными характеристиками лигнина. Эти функциональные группы напрямую определяют их оптические свойства, дисперсионные характеристики и химическую реакционную способность, а качественное и количественное определение функциональных групп является важной частью изучения структуры лигнина [19]. Во многих случаях о чистоте образца лигнина можно судить по содержанию метоксильных групп. Алифатические и фенольные гидроксильные группы в лигнине играют важную роль при получении функциональных материалов путем их модификации. Содержание гидроксильных групп варьируется при различных способах выделения лигнина. Присутствие остаточных углеводов может повлиять на определение алифатической гидроксильной группы, поэтому необходимо удалить остаточные сахара при получении лигнина. Карбоксильных групп не существует в исходном лигнине, но он образуется при его модификации.

Недавно был открыт лигнин под названием С-лигнин (Catechol-lignin), который содержится в семенах ванильной орхидеи. Мономеры кофеинового спирта полимеризуются в очень однородную линейную структуру, и связаны между собой исключительно бензодиоксановыми связями, превращая С-лигнин в перспективный субстрат для его валоризации, где гетерогенность является ключевой проблемой [20]. Такой лигнин достаточно устойчив к реакциям конденсации, поскольку отсутствие доступной и легко удаляемой гидроксильной группы смягчает образование карбокатиона в кислых условиях [21].

1.2. Методы выделения лигнинов из растительной биомассы

Лигнин можно выделить из лигноцеллюлозного сырья различными способами, включающих механические и химические процессы. Эти методы можно условно разделить на два основных направления. Первая группа включает методы, в которых целлюлоза и гемицеллюлозы удаляются путем солубилизации, оставляя лигнин в виде нерастворимого остатка, в то время как вторая группа включает методы, включающие растворение и удаление лигнина, оставляя

целлюлозу и гемицеллюлозы в виде нерастворимых остатков, с последующим выделением лигнина из раствора [8].

Нативный лигнин химически связан с углеводной частью древесины, в (преимущественно с гемицеллюлозой) посредством ковалентной связи в основном в положениях α -углерода и С-4 в бензольном кольце и поэтому не может быть выделен из нее в неизменном состоянии. Типичными связями между лигнином и углеводами в древесной биомассе являются простые эфирные, сложноэфирные, фенилгликозидные и ацетальные связи [21-23]. Для изучения химических свойств и характеристик лигнина, его отделение от целлюлозы и гемицеллюлоз должно осуществляться с минимальными структурными изменениями. Лигнины, полученными такими методами являются: лигнин молотой древесины MWL (milled wood lignin) так называемый лигнин Бьеркмана; лигнин, выделенный целлюлолитическим ферментом CEL (cellulolytic enzyme lignin) и лигнин, полученный методом ферментативного ацидолиза EMAL (Enzymatic Mild Acidolysis Lignin).

Наиболее изученным является лигнин Бьеркмана, полученный путем измельчения тщательно высушенной древесной муки в шаровой мельнице в сухом состоянии или в не набухающих растворителях, таких как толуол, с последующей экстракцией смесью диоксан-вода. Считается, что получаемый лигнин Бьеркмана в целом соответствует по структуре нативному лигнину поскольку не претерпевает серьезных структурных изменений, хотя его выход обычно не превышает 20–30%, а также такой лигнин содержит 2–8% остаточных углеводов [12, 24, 25].

1.2.1 Выделение технических лигнинов

Технические лигнины образуются как побочные продукты при варке целлюлозы или при производстве этанола. Поскольку лигнин претерпевает значительные структурные изменения в результате химической и физической обработки, все технические лигнины уникальны с точки зрения химической структуры [26]

Для извлечения лигнина часто применяются щелочные условия, поскольку лигнин довольно плохо растворим в воде из-за его средней полярности, тогда как в щелочных средах из-за депротонирования фенольных ОН-групп его растворимость значительно повышается [27].

Крафт-процесс (Сульфитная варка) является преобладающим процессом делигнификации, примерно 85% производимого лигнина в мире является результатом сульфитной варки [28]. Ежегодное мировое производство крафт-целлюлозы составляет 130 миллионов тонн, при этом образуется примерно 55–90 миллионов тонн крафт-лигнина, который в основном используется в энергетических целях. Только 2% лигнина, производимого в этом процессе коммерчески используется для производства продуктов с добавленной стоимостью [29]. Сульфитная делигнификация выполняется при высоких температурах 165-175 °С [30] в течение 1-2 часов и высоких значения рН 13-14, при которых лигнин растворяется в гидроксиде натрия и сульфиде натрия, так называемом белом щелоке [31].

Жесткие условия крафт - процесса приводят к разрыву большинства С-О связей, приводящих к образованию сконденсированной структуры С-С (например, β-β, β-1 и β-5). Кроме того, система подвергается атаке сильно нуклеофильного гидросульфид иона HS⁻, что приводит к структуре лигнина, обогащенной серой (1,5–3% серы) [25]. Присутствие серы создает дополнительную трудность для разработки катализатора, поскольку она часто приводит к снижению их активности [32].

Методы делигнификации на основе натронной (сода) варки используются главным образом для однолетних культур, таких как лен, солома, жмых и, в частично, листовых пород [33]. Механизм аналогичен механизму крафт-процесса, поскольку биомасса переваривается при температурах от 140 до 170 °С в присутствии 13–16% по весу водного раствора гидроксида натрия. Чтобы повысить стабильность углеводной части в качестве катализатора используется антрахинон [30, 34]. Средняя молекулярная масса сода-лигнина может варьироваться от 1000 до 3000 Да, в зависимости от содержания в нем углерода [30, 34]. По сравнению с

крафт и сульфитной методами экстракции, сода-лигнин не содержит серы, что делает его более применимым для получения из него ценных продуктов [31, 35].

Сульфитный процесс - это метод экстракции, который обычно используется в целлюлозно-бумажной промышленности [12]. Этот процесс включает реакцию между лигнином, сульфитом металла и диоксидом серы, при этом кальций, магний или натрий действуют как противоионы [34, 35]. В зависимости от выбранного сульфита рН системы может варьироваться от 2 до 12, процесс выполняется при температурах от 120 до 180 °С, в течение 1–5 часов [12, 30]. В этих условиях процесс сульфитной делигнификации приводит к расщеплению α -эфирных (α -О-4) и β -эфирных (β -О-4) связей лигнина, что является кислотно-катализируемым процессом. Введение полярных групп сульфоновой кислоты в основную цепь лигнина делает его растворимым, в то время как целлюлоза остается в твердом остатке [30, 31, 36].

Лигносульфонаты, полученные с помощью сульфитной обработки, имеют более высокий молекулярный вес по сравнению с лигнином, извлеченным с помощью крафт-процесса, за счет включения сульфонатных групп в лигниновый скелет [34, 35]. Молекулярная масса может варьироваться от 1000 до 50000 Да, в зависимости от исходного типа лигнина [12, 30]. Сульфитный процесс имеет некоторые недостатки, в том числе образование новых С-С связей, а также наличие высокого содержания золы и других примесей в лигнине после выделения [30].

1.2.2 Выделение органосольVENTных лигнинов

ОрганосольVENTный процесс является одной из наиболее многообещающих альтернатив существующим традиционным методикам варки целлюлозы [4].

Принцип этого процесса основан на извлечении лигнина из лигноцеллюлозной биомассы с использованием органических растворителей (этанол, метанол, ацетон, органические кислоты и их смеси, например, муравьиная/уксусная кислота) при температуре от 100 до 250 °С [4, 37-40]. Органические растворители обычно используются в сочетании с водой, так что гемицеллюлозы могут быть извлечены с водной фазой.

Использование низкокипящих растворителей, таких как спирты является наиболее перспективным для органосольвентной варки [41, 42], поскольку они снижают вязкость варочного раствора и позволяют химическим веществам быстрее диффундировать и проникать глубже в структуру древесины [43]. Этанол является предпочтительным растворителем из-за его низкой токсичности и относительно невысокой стоимости [44]. Лигнин, получаемый в процессе делигнификации с этанолом, обладает высокой чистотой, низкой молекулярной массой, а также высокой растворимостью в органических растворителях [45, 46]. Процесс Alcell представляет собой типичный органосольвентный процесс с использованием водного этанола, который был разработан Repap Enterprises и был коммерциализирован в 1989 году [47]. Метанол также может быть использован для данного процесса, однако среди недостатков метанола - его гораздо большая вязкость и более низкая температура кипения, что может приводить к воспламенению пара при более низкой температуре [44].

Высококипящие растворители, например, глицерин (Т.кип. 290 °C), в отличие от низкокипящих растворителей менее летучи и труднее воспламеняются, однако их применение для предварительной обработки затруднено из-за их высокой стоимости [44, 48].

Среди кетонов, успешно используемых для органосольвентной делигнификации преобладает ацетон [42, 49], поскольку растворимость лигнина в ацетоне значительно выше, чем в других растворителях, что улучшает делигнификацию и ферментативную усвояемость [50]. При обработке раствором ацетона целлюлоза и гемицеллюлозы осаждаются в аморфной форме, что позволяет легко отделить их от растворителя [42]. В результате ацетон имеет некоторые преимущества перед спиртами, включающие высокий выход ксилозы, низкое образование фурфурола, отсутствие побочных реакций с лигнином и сахарами, а также мягкие условия делигнификации. Однако стоимость растворителя ацетона выше, чем у спиртов таких как этанол и метанол [42].

Рециркуляция растворителя в процессах органосольвентной варки является одной из важных проблем, связанных с его экономической жизнеспособностью

[51]. Исследование трех систем, использующих уксусную кислоту, этанол или метанол в сочетании с водой (50/50, Об.%) для обработки лигноцеллюлозных остатков показало, что несмотря на то, что обработка уксусной кислотой и этанолом привела к более эффективному производству компонентов биотоплива, процесс с метанолом был более прибыльным благодаря более легкому извлечению растворителя [45].

Органосольвентная варка может применяться в сочетании с щелочными или кислотными катализаторами, которые могут быть как минеральными кислотами (серная кислота, соляная кислота и фосфорная кислота) так и органическими (муравьиная кислота, уксусная кислота и щавелевая кислота) [30, 39].

Использование кислот для предварительной органосольвентной обработки широко распространено благодаря их высокой реакционной способности и эффективности. Однако их токсичность и коррозионная природа требует дополнительных средств защиты и, следовательно, увеличивает стоимость оборудования. Их ингибирующие свойства также препятствуют их применению [44]. Недостатком использования сильных оснований в качестве катализаторов таких как гидроксид натрия является образование соли в реакторе, а также для эффективной делигнификации требуется их более высокая загрузка, чем для кислотных катализаторов [52].

Процесс органосольвентной делигнификации может происходить и в отсутствие катализатора (автокаталитическое фракционирование) за счет автоионизации воды [42]. Получающиеся в результате ионы гидроксония и уксусная кислота, высвобождаемая из гемицеллюлоз, служат катализаторами, способствующими гидролитическому расщеплению как α -, так и β -арил эфирных связей в лигнине [53, 54]. Именно расщепление этих эфирных связей в первую очередь отвечает за расщепление лигнина до растворимых фрагментов.

В процессе органосольвентной варки происходит разрыв внешних α -O-4' связей между лигнином и углеводной частью. Расщепление связей β -O-4' происходит в меньшей степени по сравнению с другими процессами делигнификации и, вероятно, происходит в варочном растворе, когда олигомеры

лигнина высвобождаются из лигноцеллюлозной матрицы [30]. После процесса варки лигнин может быть отделен от совместно экстрагированной фракции гемицеллюлозы осаждением из варочного раствора с получением органосольвентного лигнина [27]. Помимо частичного разрушения β -O-4 связей происходит включение алкоксигрупп, полученных из растворителя в α -ОН группу (рис.4) [55, 56]. Алкоксилирование в α -положении способствует стабилизации β -O-4 связи и предотвращает её нежелательный разрыв в процессе извлечения лигнина, поскольку α -алкоксилированные β -O-4 единицы наиболее стабильны в кислых условиях [27, 55, 57].

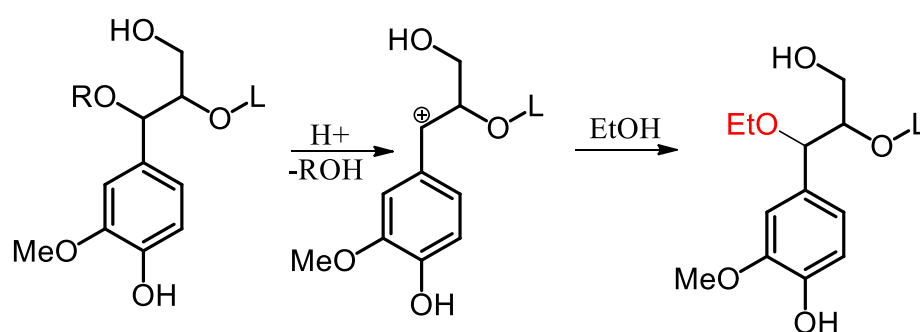


Рисунок 4 - Алкоксилирование α -ОН групп в β -O-4 связях в процессе органосольвентной делигнификации

По сравнению с методами выделения щелочного или сульфитного лигнинов, реакционная среда органосольвентного процесса эффективно растворяет лигнин без его значительных структурных модификаций [30, 32]. Кроме того, органосольвентные лигнины не содержат серу, снижающую эффективность катализаторов.

Такие лигнины являются наиболее подходящими для дальнейшей конверсии, поскольку извлечением лигнина органическими растворителями удастся максимально сохранить исходную структуру лигнина, а именно наиболее реакционноспособные β -O-4 связи [27, 28, 34, 58]. Деполимеризация органосольвентных лигнинов приводит к значительно более высокому выходу ароматических мономеров с низкой молекулярной массой по сравнению с техническими лигнинами [59].

В работе [60] физико-химическими методами ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии были изучены образцы органо-растворимого и щелочных лигнинов, полученных из листьев масличной пальмы (табл.1). Образцы крафт-и содового лигнина содержали в основном фенольный гидроксил, тогда как органорастворимый лигнин состоял в основном из первичных и вторичных алифатических ОН-функциональных групп. Низкая полидисперсность органорастворимого лигнина по сравнению с щелочными лигнинами указывает на высокую долю низкомолекулярных компонентов, присутствующих в образцах [61].

Таблица 1 - Количество функциональных ОН-групп, обнаруженных с помощью ^{13}C ЯМР-спектроскопии в лигнинах, выделенных методами крафт, сода и органорастворительной варки [60].

Диапазон, ppm	Количество ОН-групп			
	ОН-группы	Крафт	Сода	Органорастворительный
172-169,6	Первичные алифатические	0,09	0,13	0,26
169,6-168,6	Вторичные алифатические	0,14	0,19	0,23
168,6-166	Фенольные	0,49	0,39	0,35
68-65	Первичные алифатические	-	-	0,57

Кроме того, органорастворимые лигнины обладают значительными антиоксидантными свойствами, что указывает на их потенциальное применение в качестве биологически активных веществ [37]. Было показано, что после каталитического гидрирования органорастворимого лигнина улучшались его антиоксидантные свойства за счет повышенного содержания гидроксильных групп, с помощью которых улавливаются свободные радикалы [62].

Органорастворимые лигнины также могут применяться для получения энтеросорбентов и нанопористых углеродных материалов [63, 64]. Перспективно их применение для получения органических и углеродных аэрогелей [65].

Органосольвентные лигнины могут быть подходящим сырьем для производства таких низкомолекулярных соединений как: ванилин, гваякол, катехины и многие другие вещества, используемые в фармацевтической, парфюмерной и пищевой промышленности [32, 54].

1.3 Термические превращения лигнинов

Деполимеризация или фрагментация лигнина является многообещающим методом его трансформации в мономерные соединения и создания продуктов на их основе. Большое количество существующих процессов деполимеризации можно разделить на пять основных групп в зависимости от их доминирующего механизма расщепления (восстановительная, окислительная, кислотнo-основная, сольволитическая и термическая деполимеризация) [66]. Таким образом, молекулы лигнина превращаются в небольшие соединения для дальнейшего применения, включая компоненты топлив, а также для синтеза полимеров и фармацевтических препаратов, которые в настоящее время получают в основном из ароматических углеводов нефтяного происхождения [67-69]. Разложение и преобразование лигнина может быть достигнуто с помощью его термохимической обработки в присутствии или отсутствие некоторых растворителей, восстановителей и катализаторов [8].

1.3.1 Пиролиз лигнинов

Пиролиз является простым, экономичным и одним из наиболее широко изученных методов деполимеризации и конверсии лигнина или биомассы. При обычном пиролизе лигнин нагревают до температур около 500 °С с медленной скоростью нагрева и временем пребывания в диапазоне от 5 до 30 минут. Напротив, при быстром пиролизе нагрев осуществляется при температурах от 600 до 1000 °С, с более высокой скоростью нагрева и более коротким временем пребывания (0,5–5 с), чем при обычном пиролизе [31, 70, 71].

Большинство конечных продуктов, полученных в результате пиролиза лигнина, представляют собой жидкости или газы. Эти продукты содержат огромное количество различных ароматических мономеров, и они показывают

большой потенциал для пиролиза как эффективного метода для преобразования лигнина и биомассы в био-нефть [72]. Тем не менее, пиролитическая деполимеризация лигнина происходит по свободнорадикальному механизму, при котором образуется большое количество твердого полукокса путем случайной полимеризации радикалов (рис. 5) [73].

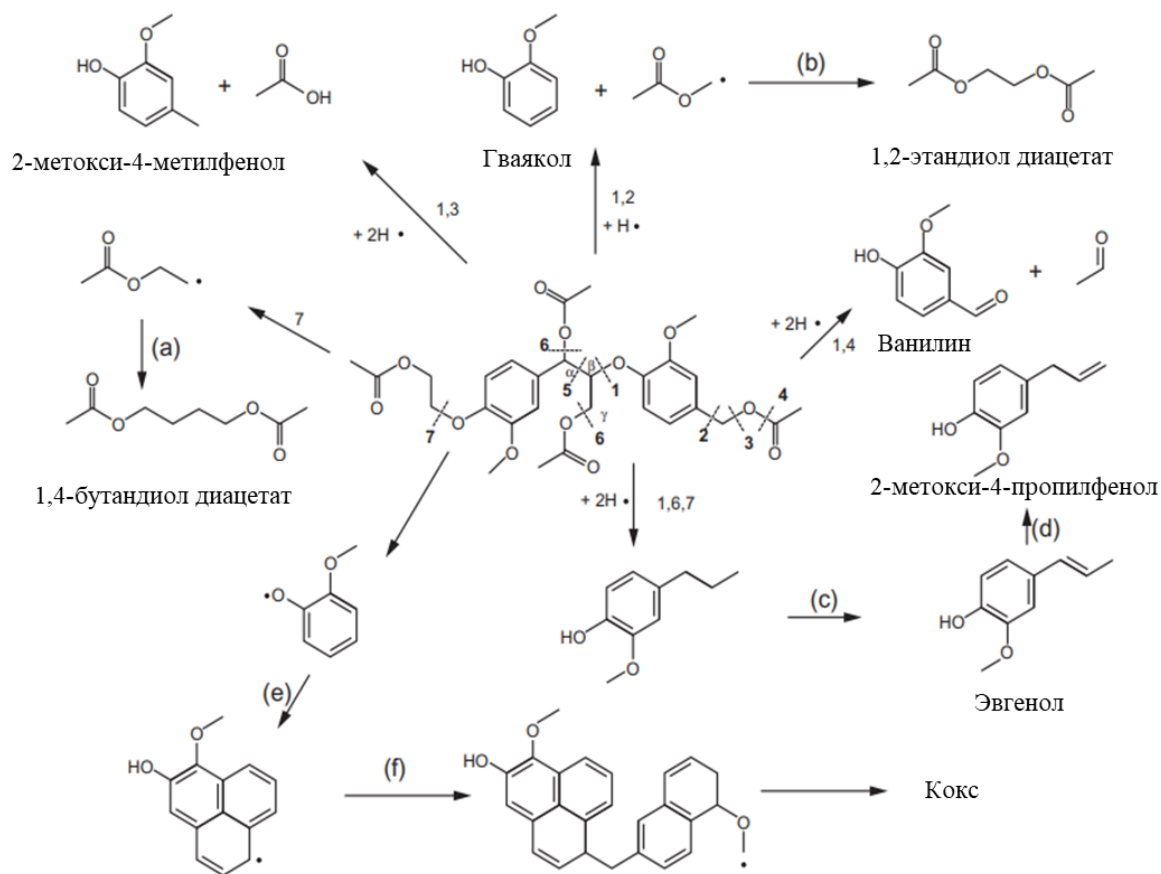


Рисунок 5 - Механизм реакции в процессе пиролиза модельного соединения олигомера лигнина [73]

Низкая селективность пиролиза ограничивает его применение в производстве специфических химикатов. Кроме того, жесткие условия и короткое время реакции также вызывают трудности в разделении продуктов и ограничивают исследования механизма пиролиза [74].

1.3.2 Терморастворение лигнинов

Чтобы обойти недостатки пиролиза и получить фенольные химические вещества, используются различные растворители для деполимеризации лигнина.

Спирты являются одними из наиболее эффективных органических растворителей в процессе деполимеризации лигнина, поскольку они могут не только улучшить растворимость промежуточных продуктов деполимеризации и ингибировать образование полукокса, но также являются источниками водорода. В настоящее время обычно используемые спиртовые растворители включают метанол, этанол, изопропанол, этиленгликоль и т.д [75].

Хотя спирты, такие как этанол, метанол и изопропиловый спирт, имеют схожие свойства растворителя (прочность растворителя, диэлектрические постоянные, критические точки и способность к донорству водорода) этанол является более предпочтительным растворителем благодаря своим нетоксичным свойствам [76].

Жидкости, находящиеся в сверхкритическом состоянии, обладают уникальными физико-химическими свойствами: газоподобность, коэффициент диффузии, вязкость и плотность, которые полностью отличаются от газа и жидкости в условиях окружающей среды. Вышеупомянутые свойства, а также возможность легкого изменения этих свойств увеличивают потенциал сверхкритических жидкостей для ускорения деполимеризации лигнина в его мономеры [33].

В работе [77] было проведено превращение органосольвентного лигнина в среде до – и сверхкритического этанола при различных температурах (200, 275 и 350 °С) и продолжительности реакции (20, 40 и 60 мин), и начальном давлении газообразного водорода (2 и 3 МПа). Было показано, что наибольшее количество мономерных фенолов (96,7 мг), высвобождаемых из лигнина (1,0 г), было получено при 350 °С, 40 мин, и 3 МПа H₂. В частности, параллельные реакции, включающие деполимеризацию и конденсацию, а также вторичное разложение, значительно ускорились при повышении температуры, что приводило как к полученным из лигнина фенолам, так и к нежелательным продуктам (уголь и газ).

Смешанные растворители могут обладать синергетической способностью, подавляя образование твердых остатков [78]. Было также обнаружено, что водно-спиртовые и водно-фенольные смеси проявляют высокую активность в

производстве фенольных соединений. Смеси спирта и воды, обладающие значительно более мягким аутогенным давлением, являются эффективной средой для деполимеризации лигнина [79, 80]. Фенол может блокировать активные центры фрагментов лигнина, предотвращая реакции их сшивания и повторной полимеризации [81, 82]. Однако использование фенола для подавления конденсации является дорогостоящим процессом [83]. Использование 50% смеси этанол- или метанол/вода может привести к увеличению бионефти из лигнина в 2 раза по сравнению со 100% этанолом или метанолом (рис. 6) [80].

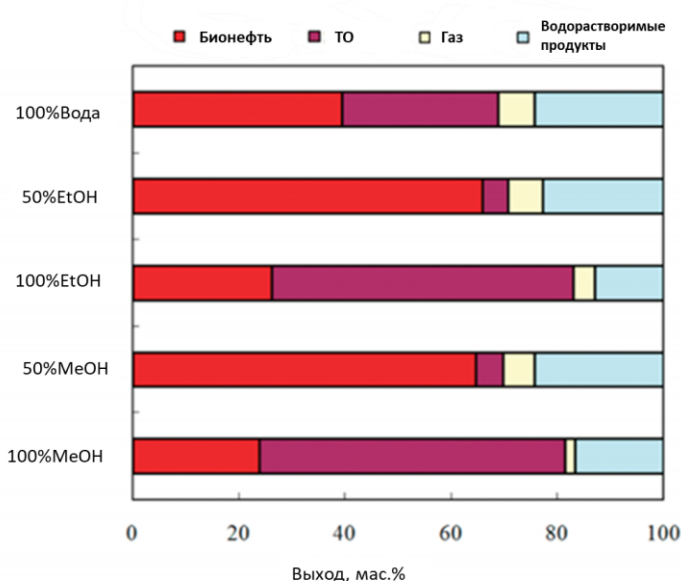


Рисунок 6 - Выходы бионефти, твердого остатка (ТО), газа и водорастворимых продуктов при ожигении сосновых опилок при 300 °С в присутствии различных растворителей [80]

Использование двухфазной системы (2-метилтетрагидрофуран/вода) в отличие от гомогенной системы (метанол/вода и этанол/вода) продемонстрировала наибольший выход мономерных соединений и растворенного лигнина и эффективна в подавлении реакций образования полукокса [84].

Ключевую роль в терморастворении лигнинов, кроме растворителя также играет катализатор. Использование катализаторов позволяет интенсифицировать деструкцию лигнина и увеличить выход жидких продуктов [12, 85].

Основные катализаторы, такие как NaOH, KOH, Mg(OH)₂ и Ca(OH)₂, широко используются для деполимеризации лигнина с целью получения фенольных соединений [86, 87]. Как правило, реакции лигнина в присутствии основных катализаторов протекают быстрее в фенольных или спиртовых растворителях, чем в воде из-за эффекта сольволиза эфирных связей [15]. При деполимеризации органосольвентных лигнинов в присутствии катализаторов NaOH и KOH основными мономерными соединениями являлись преимущественно, катехины и метилкатехины, а также производные фенола и крезолов за счет деалкилирования боковых цепей и гидролиза метоксигрупп в щелочных условиях [85, 86, 88]. Недостатком, щелочных условий является высокая степень обратной полимеризации образующихся мономеров [88, 89].

Использование в качестве катализаторов твердыми кислот (высококремнеземных цеолитов или оксидов ряда металлов, нанесенных на кислотные подложки; кислот Льюиса, включая хлориды, ацетаты и трифлаты металлов) позволяет интенсифицировать процессы деполимеризации лигнина с увеличением выхода жидких продуктов [68, 78, 90-95].

В работе [93] получили выход 10,6 мас.% фенольных мономеров деполимеризацией органосольвентного лигнина жома над катализатором H-USY с молярным отношением Si/Al=5 в метилизобутилкетоне при 350 °С. В процессе деполимеризации органосольвентного лигнина при 300 °С в течение 1 часа в присутствии H-Y-цеолита (SiO₂/Al₂O₃ = 10) может быть достигнута высокая конверсия лигнина 92,58% при общем выходе фенольных соединений 6,02%, которые состоят из 4-этилгваякола (1,37%), гваякола (1,23%), 4-этилфенола (1,23%), сириногола (1,09%), фенола (0,68%) и ванилина (0,22%) [94].

Использование в качестве катализаторов гомогенных кислот Льюиса FeCl₃ и NiCl₂, позволило повысить выход желаемых соединений с низкой молекулярной массой по сравнению с чистым термолизом Alcell -лигнина, однако во всех опытах основным компонентом выделенных продуктов был нерастворимый, трудно поддающийся обработке твердый остаток. Это говорит о малой эффективности данных катализаторов в подавлении реакций конденсации при мягких условиях

реакции и довольно длительном нагревании. Катехины были доминирующими производными мономеров. Было обнаружено, что выход катехина увеличивается с ростом температуры и его максимальный выход (2,5 мас.%) был получен при 305 °С, 2 ч с использованием Fe, по сравнению с меньшим количеством (1,6 мас.%), когда использовался Ni в аналогичных условиях реакции [95].

Тем не менее, использование гомогенного катализатора, такого как NaOH и FeCl₃, не желательно для практического применения из-за проблем разделения/переработки.

1.3.3 Гидрирование лигнинов

Продукты, получаемые из растительного сырья характеризуются высоким содержанием кислорода и высокой вязкостью и поэтому не могут быть напрямую использованы в качестве топлива [9, 27]. Следовательно, продукты с высоким содержанием кислорода необходимо очищать перед использованием.

Восстановительная деполимеризация, особенно гидродеоксигенация (ГДО) лигнина является одной из самых популярных и эффективных стратегий валоризации лигнина [13, 87]. Катализаторы играют решающую роль в ГДО лигнина. Для этого обычно используют гетерогенные металлические (Ru, Pt, Pd, Ni, Mo, Cu, Fe и т. д.) катализаторы в сочетании с источником водорода [87].

В результате чего происходит: гидрогенолиз эфирной связи, удаление групп C α -ОН и возможное удаление C γ -ОН группы [27]. Замещенные метоксифенолы и небольшие олигомерные фрагменты являются типичными продуктами этих первичных реакций; однако циклогексанол, циклоалканы и даже некоторые легкие парафины и олефины являются возможными продуктами, если происходит вторичное гидрирование.

В работе [96] исследовали влияние 3%Pd/C-катализатора на деполимеризацию органосольвентного этаноллигнина в этаноле при 300–400 °С и давлении H₂ 10–50 бар. С катализатором большинство идентифицированных продуктов содержало насыщенную боковую цепь, полученную гидрированием, тогда как без катализатора преобладали продукты с ненасыщенной и карбонильной

боковой цепью. Кроме того, моноароматические соединения, образованные в присутствии катализатора, имели более длинные боковые цепи (4-пропилгваякол, 4-пропилсирингол), чем соединения, образованные в некаталитических экспериментах (сирингол, 4-метилсирингол, сиреневый альдегид). Более высокое давление водорода также повлияло на насыщение боковой цепи и еще больше увеличило их длину.

В работе [97] органосольвентный лигнин, полученный из ореховой скорлупы, был деполимеризован в мягких условиях реакции при 140-180 °С над пористым оксидом металла, легированным медью (CuPMO) в присутствии газообразного водорода (50 бар). Основным продуктом при 140 °С был 4-пропанолкатехин с выходом 43,3%. Суммарный выход мономеров составил 63,7%.

Комбинированные каталитические системы значительно улучшают степень деполимеризации лигнина и выход фенольных мономеров благодаря синергетическому эффекту между металлическими (для гидрогенолиза) и кислотно-основными центрами (для гидролиза). В работе [59] эффективная деполимеризация органосольвентного лигнина с высоким выходом мономеров 31,44 мас.% была успешно проведена на интегрированном катализаторе Ru/C и MgO/ZrO₂ (Mg/Zr = 3) при 350 °С, 30 бар-H₂ и продолжительности 4 часа. Анализ продуктов показал, что синергетический эффект Ru/C и MgO/ZrO₂ в основном обусловлен эффективным поглощением инициатора конденсации, то есть формальдегида, посредством реакций альдольного типа с этанольным растворителем над катализатором MgO/ZrO₂, в то время как Ru в основном отвечает за восстановительную деполимеризацию лигнина в более легкие соединения.

Со временем, для того, чтобы преодолеть неудобства, сопровождающие выбор катализаторов в процессе восстановительной деполимеризации лигнина свое развитие получило использование бифункциональных, а также биметаллических катализаторов, которые обладают повышенной каталитической активностью по сравнению с обычными металлическими катализаторами на углеродном носителе [98, 99].

Использование рутения, нанесенного на кислотный носитель (Ru/H- β -цеолит), для каталитической деполимеризации органосольвентного лигнина, привело к высокому выходу фенольных мономеров (16,5%) и снижению молекулярной массы лигнина на 63% благодаря синергетическому эффекту металла и твердой кислоты [100]. Скрининг катализаторов для гидрообработки органосольвентного лигнина показал, катализаторы MoRu/AC MoRu/C показали большую активность, чем Ru/C или Mo/AC по отдельности, что свидетельствует о синергетическом эффекте Mo и Ru [101]. Восстановление Ru/C катализатора заметно увеличивает его гидрирующее действие, приводя к более высокому выходу циклогексана, в то время как добавление Mo к Ru, повышает эффективность гидродеоксигенирования гваякола (производя больше соединений бензола и фенола).

Вместо использования газообразного водорода под давлением в качестве источника водорода могут служить некоторые восстановительные органические молекулы, такие как метанол, этанол, изопропанол, а также формиаты и муравьиная кислота [102-104]. Использование H-донорных растворителей снижает проблемы безопасности при работе с газообразным водородом под высоким давлением, в то же время снижая стоимость и сложность промышленных технологий. Более того, H-донорные растворители могут быть легко получены из возобновляемого сырья. Важно отметить, что молекулы H-донора имеют более низкую способность к гидрированию по сравнению с молекулярным водородом, что способствует большему выходу ароматических соединений [102].

Был исследован каталитический гидрогенолиз бензилфенилового эфира (BPE) с переносом водорода с использованием Pd/Fe₃O₄ в качестве гетерогенного катализатора и 2-пропанола (90 мин., 240 °C) [105]. Механизм реакции (рис.7) предполагает адсорбцию BPE на биметаллических участках Fe-Pd, в которых ароматическое кольцо адсорбируется на поверхности Fe с кислородом, стабилизированным на частично положительно заряженном палладии. В то же время 2-пропанол адсорбируется на центрах палладия гидроксильной группой, что делает возможным последующий перенос атома α -водорода к α -метиленовому

фрагменту ВРЕ, ослабляя эфирную связь С-О и позволяя ее последующее расщепление без гидрирования ароматического кольца.

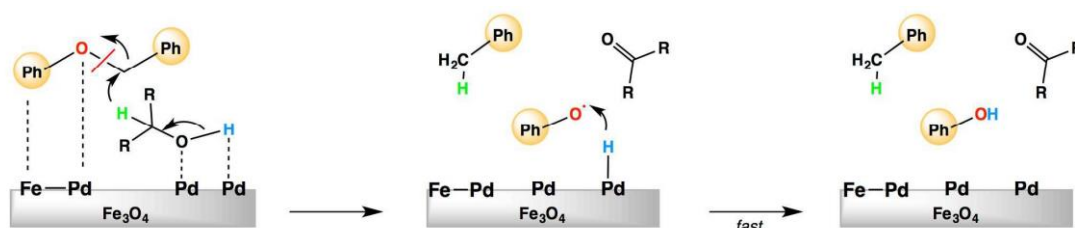


Рисунок 7 - Каталитический гидрогенолиз бензилфенилового эфира с переносом водорода с использованием Pd/Fe₃O₄ в качестве гетерогенного катализатора и 2-пропанола в качестве Н-донора [105]

В работе [104] результаты исследования каталитического сольволиза лигнина Alcell® в изопропанолу с муравьиной кислотой в качестве донора водорода и Ru/C в трех смешанных растворителях (изопропанол/муравьиная кислота, этанол/муравьиная кислота, метанол/муравьиная кислота) показали, что самый высокий выход ароматических соединений (10,5 мас.%) был получен в растворителе изопропанол/муравьиная кислота. Муравьиная кислота действовала в качестве защитной группы для ингибирования реакции конденсации.

Реакционная система HCOOK/EtOH, где был использован HCOOK в качестве водородно-донорного агента является высокоселективной для превращения органосольвого лигнина в высокоценные бензиловые спирты и биоароматические соединения с использованием бифункционального катализатора на основе цеолита HUSY [15].

Химические гидриды (NaBH₄, LiAlH₄, LiBH₄ и т. д.) имеют высокую объемную плотность по водороду и легко выделяют водород в воде с помощью обычных катализаторов. Среди различных химических гидридов NaBH₄ считается наиболее эффективным для генерирования газообразного водорода из-за его нетоксичности, невоспламеняемости и высокого содержания водородной емкости (10,8 мас.%) [106].

Предполагается, что алифатические -ОН-группы (C α -ОН) лигнина могут служить внутренними донорами водорода. Обычно для гидрогенолиза связи C β -О требуется высокое давление H $_2$ и металлические катализаторы. Высвобожденный водород из (C α -ОН) группы путем каталитического переноса на катализаторе Ru/C делает возможным расщепление связи C β -О лигнина при 280 °С без дальнейшего насыщения ароматического кольца (рис.8) [107].

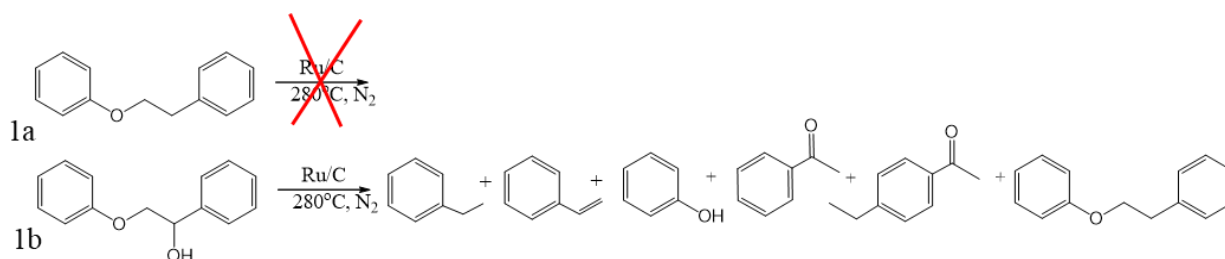


Рисунок 8 - Основные продукты гидрогенолиза модельных соединений лигнина 1a) 2-фенилэтилфенилового эфира и 1b) 2-фенокси-1-фенилэтанола в присутствии Ru/C катализатора [107]

1.4. Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы

Восстановительное каталитическое фракционирование является перспективным подходом в переработке растительной биомассы. В процессах ВКФ лигноцеллюлозной биомассы происходит каталитическая деполимеризация лигнина и стабилизация низкомолекулярных промежуточных продуктов [108, 109].

При этом целлюлоза и значительная часть гемицеллюлоз остаются в реакционной смеси и могут быть легко отделены с использованием водно-органических растворителей. Углеводные продукты переходят в водную фазу, а фенольные – в органическую, что облегчает их разделение [13, 110].

В процессе восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ) для производства ароматических соединений, используется преимущественно древесная биомасса, а также травянистые растения [32, 111, 112].

Кроме древесной биомассы лиственных и хвойных пород, а также травянистых растений могут быть использованы и другие альтернативные виды сырья, дающие ценные химические вещества.

Например, из лигнина семян ванильной орхидеи в процессе ВКФ были получены соединения представляющие собой производные катехина, а именно пропил – и пропенилкатехолы (рис.9) [113]. Катехин является важным химическим веществом, которое можно использовать непосредственно или в качестве прекурсора для производства пестицидов или других химических веществ, применяемых в парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности [32]. Такая селективность продуктов объясняется тем, что в состав оболочек семян ряда видов ванильных орхидей и кактусов входит лигнин состоящий исключительно из единиц кофеилового спирта.

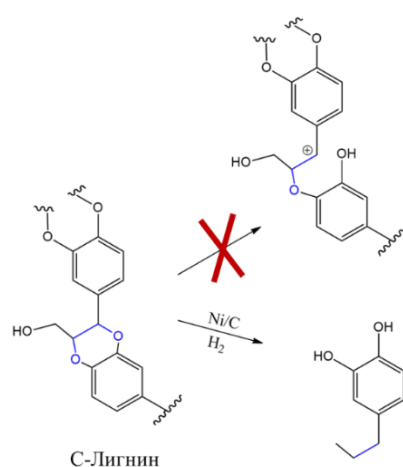


Рисунок 9 - Схема путей деполимеризации и конденсации бензодиоксановой связи в С-лигнине [113]

Кора в отличие от древесины, имеет высокое содержание лигнина и меньшее содержание углеводов, что делает его привлекательным для КВФ. Использование коры в традиционных процессах делигнификации затруднительно, поскольку, лигнин коры имеет более сконденсированную структуру, а также включает в свой состав суберин [114, 115].

Процессы фракционирования лигноцеллюлозы обычно требуют добавления кислотных или щелочных добавок, чтобы улучшить удаление лигнина и/или гемицеллюлоз при более низких температуре и давлении [32, 116].

В работе [117] сообщается, что добавление 1 мас.% H_3PO_4 к катализатору Pt/C способствовало увеличению выхода образующихся из лигнина древесины березы мономеров в процессе ВКФ, осуществляемого в среде диоксан-вода.

Добавки NaOH хотя увеличивают степень делигнификации, но также усиливают процессы реполимеризации, особенно в случае лигнинов, в которых преобладают гваяцильные структуры (лигнины хвойных пород древесины). Это приводит к снижению выхода мономеров и образованию преимущественно C₂-, а не C₃-замещенных фенольных соединений (4-этилгваякола, 4-этилсирингола) в результате удаления гидроксильных групп [118, 119]. Также при использовании NaOH в качестве сокатализатора в процессе ВКФ увеличиваются потери целлюлозы в результате её частичного набухания, что облегчает её деполимеризацию в условиях процесса.

Комбинация кислот Льюиса и Бренстеда с каталитически активным металлом увеличивает в процессах ВКФ лигноцеллюлозы выход ароматических мономеров [120-122].

В присутствии катализатора Pd/C и трифлата Al (III) в качестве сокатализатора, выход ароматических мономеров достигает 46 мас.% (при 3 МПа H₂, 180 °С) [122]. На примере модельных димерных соединений лигнина показано, что трифлаты металлов участвуют в расщеплении не только сложноэфирных и эфирных связей между лигнином и углеводами, но также и β-O-4 эфирных связей лигнина.

С увеличением отношения Pd/трифлат Al распределение продуктов смещается от этерифицированных пропилгваякола/пропилсирингола к образованию 4-пропанолгваякола/4-пропанолсирингола и 4-метоксипропилсирингола/4-метоксипропилгваякола. Катализатор Pd/C ускоряет реакцию гидролиза γ-OH-групп, а Al(III)-трифлат - этерификацию OH-групп метанолом (рис. 10.) [121].

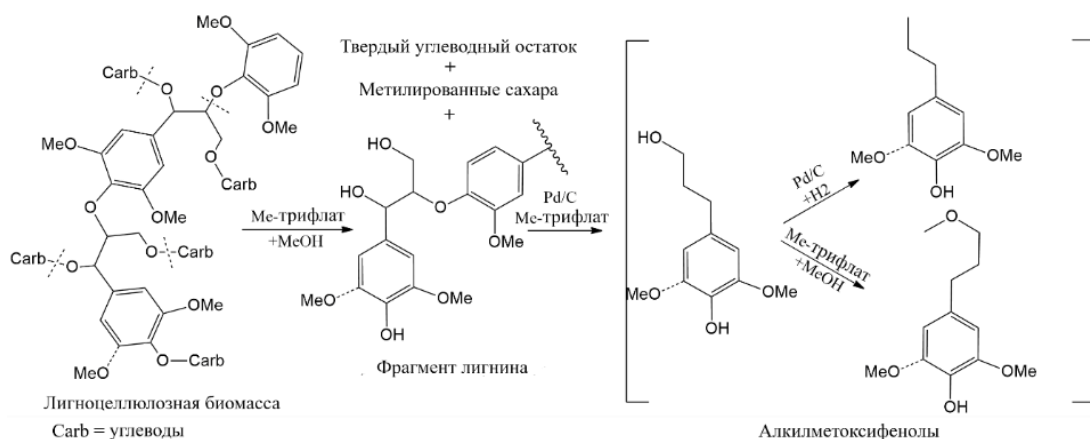


Рисунок 10 - Восстановительное каталитическое фракционирование древесной биомассы в алкилметоксифенолы и сахара под действием трифлатов металлов и Pd/C в метаноле [121]

Сильные кислоты Бренстеда (H_2SO_4 и HCl) были успешно использованы в качестве более дешевых кислотных сокатализаторов, повышающих выход фенольных мономеров (до 40% и 44%) из древесины дуба [121]. Более слабая кислота H_3PO_4 также катализирует разрыв фенилгликозидных связей и β -O-4 эфирных связей, но не сложноэфирных связей типа лигнин-углевод, что приводит к снижению выхода мономеров до 26%.

Использование кислот в качестве со-катализатора способствует более эффективному расщеплению связей как между лигнином и углеводной частью, так и связей внутри лигнина, что приводит к увеличению выхода мономерных соединений в тандеме с металлическими катализаторами. Однако кислоты могут вызвать серьезную коррозию оборудования, а также их довольно сложно отделить от реакционной смеси и восстановить.

С учетом этого, для повышения эффективности процессов ВКФ предложено использовать бифункциональные катализаторы, содержащие как кислотные, так и металлические центры [123].

Природа катализатора оказывает определяющее влияние на эффективность процессов ВКФ лигноцеллюлозной биомассы и селективность продуктов.

Применение катализаторов на основе Ni [124, 125], Pd [126, 127] в процессах восстановительного каталитического фракционирования лигноцеллюлозной

биомассы обычно приводит к образованию 4-пропанолгваякола и 4-пропанолсирингола в качестве основных продуктов деполимеризации лигнина. В отличие от этого, при использовании Ru [13] и Rh [128] катализаторов в основном образуются 4-пропилгваякол и 4-пропилсирингол. Следует отметить, что модификация Ni-катализаторов добавками Fe [89] и W [4] способствовала образованию 4-пропилгваякола и 4-пропилсирингола.

В работе [129] показано, что катализатор MoO_x/SBA-15 осуществлял деполимеризацию лигнина в процессе каталитического восстановительного фракционирования (MeOH, H₂, 260 °C, 4 ч) лигноцеллюлозной биомассы с получением, преимущественно, монолигнолов и их этерифицированных производных.

Кроме того, природа используемых источников водорода, может влиять на состав продуктов ВКФ.

Применение катализаторов на основе Ni [124, 125] в процессах восстановительного каталитического фракционирования лигноцеллюлозной биомассы в среде газообразного водорода обычно приводит к образованию 4-пропанолгваякола и 4-пропанолсирингола в качестве основных продуктов деполимеризации лигнина, тогда как в среде спиртов в присутствии катализатора Ni/C основными продуктами являлись 4-пропилгваякол и 4-пропилсирингол [103].

Таким образом варьируя условия процесса, тип сырья и природу катализатора можно добиться максимального выхода желаемого продукта. Например, при использовании биомассы, содержащей С-лигнин основными продуктами являются производные катехина, а в присутствии никелевого катализатора и водородно-донорного растворителя можно получить пропанол-замещенные метоксифенолы из различных видов биомассы. Использование Mo-содержащих катализаторов позволяет получать монолигнолы или их этерифицированные производные [130].

1.5 Заключение по литературному обзору

Анализ литературных источников показал, что разработка методов конверсии лигнина в ценные продукты является одной из актуальных задач в химии возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы. Существующие способы химической переработки древесины направлены на использование целлюлозного компонента, а лигнин остается крупнотоннажным отходом, для которого отсутствуют высокотехнологичные способы утилизации. Однако, ароматическая структура лигнина делает его перспективным сырьем для получения из него востребованных низкомолекулярных фенольных и ароматических соединений.

Одним из перспективных и более экологичных процессов переработки древесины является делигнификация в органических растворителях. При этом образуются органосольвентные лигнины, которые не содержат серу и являются более реакционноспособными, чем традиционные технические лигнины.

Для деполимеризации органосольвентных лигнинов в жидкие углеводороды предложено использовать процессы их каталитической деполимеризации в спиртах, таких как этанол. Этанол является не токсичным растворителем, который можно получать из растительной биомассы, кроме того, спирты, обладая водородно-донорной активностью, что способствует эффективной стабилизации промежуточных соединений, образующихся при термической деполимеризации лигнина.

Для комплексной переработки лигноцеллюлозной биомассы предложено использовать процессы восстановительного каталитического фракционирования биомассы (ВКФ), основанные на каталитической деполимеризации нативного лигнина при сохранении целлюлозного компонента биомассы.

Актуальной задачей является поиск эффективных гетерогенных катализаторов и оптимальных условий осуществления процессов ВКФ биомассы в среде органических растворителей, в частности этанола.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемое сырье и реагенты

Для получения этанолигнина использовали древесину осины обыкновенной (*Populus tremula*), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), древесины лиственницы (*Larix sibirica*), древесину пихты (*Abies sibirica*), древесину березы (*Betula pendula*). Содержание основных компонентов древесины (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, экстрактивных веществ, золы представлено в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристика исходной древесины

Древесина	Содержание, мас.%				
	Целлюлозы	Лигнина	Гемицеллюлоз	Экстрактивных веществ	Золы
Осины	46,3	20,4	24,1	5,2	0,5
Сосны	47,6	28,0	16,5	7,6	0,3
Лиственницы	41,2	28,1	26,4	3,5	0,8
Пихты	45,7	25,3	17,7	6,2	0,5
Березы	47,3	19,0	28,5	4,9	0,3

Для испытания были выбраны следующие катализаторы: образцы боратсодержащего оксида алюминия $B_2O_3-Al_2O_3$ (ВА-20) и никельсодержащего $B_2O_3-Al_2O_3(NiO/BA-20)$, синтезированные в Центре новых химических технологий ИК СО РАН [131]. Их состав и характеристики приведены в таблице 3. Показано, что высокие значения величины удельной поверхности и объема пор для системы $B_2O_3-Al_2O_3$ достигаются при массовой доле B_2O_3 20 мас.%, при этом количество кислотных центров возрастает в 1,7 раза, по сравнению с немодифицированным $\gamma-Al_2O_3$ [131].

Таблица 3 - Характеристики борато-содержащих катализаторов*

Катализатор	Состав катализаторов, мас.%	Суд.пов. м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	<d>, Å
ВА-20	B ₂ O ₃ =18,8; Al ₂ O ₃ =81,2	185	0,44	0,005	96
NiO/BA-20	NiO = 5,0	167	0,35	0,006	85

* Суд.пов – площадь удельной поверхности по BET, V_Σ – суммарный объем пор, V_{микро} – объем микропор, <d> – средний размер пор.

Катализаторы NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂, готовили в лабораторных условиях золь-гель методом в ФИЦ Институте катализа Г.К. Борескова СО РАН [132]. Для получения катализатора NiCuMo/SiO₂ соответствующие количества коммерческого гидрата основного карбоната никеля (II), основного карбоната меди (II) и оксида молибдена (VI) смешивали с необходимым количеством водного раствора аммиака (25% NH₃) и бидистиллированной воды при постоянном перемешивании. Затем полученную суспензию фильтровали, сушили на воздухе в течение ночи при 120 °С и затем прокаливали при 400 °С в течение 4 часов. Полученную смесь оксидов никеля, меди и молибдена фракционировали, фракцию с размером частиц до 2-5 мм пропитывали этилсиликатом (с содержанием SiO₂ 32 мас.%) с последующей сушкой образцов при 120 °С в течение 12 часов и прокаливанием при 500 °С в течение 2 часов. Далее образцы восстанавливали в токе H₂ (30 см³/мин·гкат) при 500 °С в кварцевом реакторе, выдерживали при данной температуре 1 час (H₂ - 15 см³/мин·гкат), после чего охлаждали и пассивировали смесью O₂ (2%)/N₂.

Удельную поверхность и объем пор катализаторов измеряли методом равновесной адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности и пористости “Micromeritics ASAP 2020”. Характеристика катализаторов представлена в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристики никель-содержащих катализаторов*

Катализатор	Состав катализаторов, мас.%				Mo/Ni атомн. отнош.	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	<d> _{пор} , Å
	Ni	Cu	Mo	Si					
NiCu/SiO ₂	56	8,2	-	18,2	-	174,6	0,21	0,01	48
NiCuMo/SiO ₂ - 1	49	7,1	8,8	15,8	0,11	115,0	0,22	0,01	83
NiCuMo/SiO ₂ - 2	46	6,7	11,7	15,0	0,16	109,0	0,23	0,01	83

* S_{ВЕТ} – площадь удельной поверхности по ВЕТ, V_Σ– суммарный объем пор, V_{микро}– объем микропор, <d> – средний размер пор.

Сульфатированный диоксид циркония и Pt/ZrO₂, приготовленные в Центре новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск). Сульфатированный диоксид циркония содержит SO₄²⁻ – 5,9 мас.%, остальное ZrO₂, S_{БЭТ} = 110 м²/г, V_{пор} = 0,09

см³/г. Платина нанесена на ZrO₂ в количестве 1 мас.%. Подробная методика приготовления катализаторов и их детальные характеристики приведены в [133, 134]. Гидроксид циркония был получен путем медленного осаждения из водного раствора 1M ZrO(NO₃)₂ с молярным избытком NH₄OH. Осадок сушили при 120 °С и обрабатывали 2M раствором серной кислоты. Полученный сульфатированный материал сушили при 120 °С и прокачивали при 650 °С в потоке воздуха. Для нанесения платины сульфатированный диоксид циркония пропитывали раствором H₂PtCl₆ из расчета достижения 1 мас.% платины в образце катализатора. Затем образец сушили при 120 °С и прокачивали при 450 °С в токе воздуха. Сильные кислотные центры в катализаторе Pt/ZrO₂ образуются при обработке носителя ZrO₂ серной кислотой.

Катализатор Ru/углерод готовили на графитоподобном углеродном носителе Сибунит (фракция 56–96 мкм) по методике [135]. Носитель окисляли влажным воздухом в течение 4 часов при 450 °С. Рутений наносили пропиткой углеродного носителя по влагоемкости водным раствором нитразилнитрата рутения Ru(NO)(NO₃)₃. Активный компонент восстанавливали в токе водорода [136]. Кислотные центры катализатора Ru/углерод (0.36 моль/г) образуются при окислительной обработке графитизированного углеродного носителя при 450 °С.

Площадь поверхности катализатора (S_{ВЕТ}) - 341 м²/г, объем пор – 0,50 см³/г, средний размер частиц Ru – 1,13 ± 0,01 нм, рН_(ТНЗ) 6.89 (точки нулевого заряда), дисперсность частиц Ru (D_{Ru}) – 0,94.

Кроме того, в работе были использованы следующие реактивы, представленные в таблице 5.

Таблица 5 - Характеристики использованных реагентов

№ п/п	Наименование	Сорт или квалификация	ГОСТ или ТУ
1	Этанол	ХЧ	ГОСТ 1800-72
2	Серная кислота	ХЧ	ГОСТ 4204-77
3	Соляная кислота	ХЧ	ГОСТ 3118-77
4	Бензол	ХЧ	ГОСТ 5955-75
5	Муравьиная кислота	ХЧ	ГОСТ 5848-73
6	Петролейный эфир	Ч	ТУ 2631-074-44493179-01
7	дихлорметан	ХЧ	ТУ 2631-009-44493179-98

8	Ацетон	ХЧ	ТУ 2633-018-44493179-98
9	Фенантрен	99%	Sigma – Aldrich
10	Гваякол	99%	Acros Organics BVBA
11	Ванилин	99%	Acros Organics BVBA
12	Этилпальмитат	>95,0%	Tokyo Chem. Ind
12	Сирингол	99%	Acros Organics BVBA
14	Сиреневый альдегид	98%	Sigma – Aldrich

2.2 Методика выделения органосольвентных лигнинов

Воздушно-сухие опилки древесины измельчали на вибростенде ВР-2. Для извлечения этаноллигнина по методике [137] отбирали фракцию менее 0,5 мм, содержание которой в измельченной древесине превышало 90 мас. %. Измельченные опилки высушивали в течение 3 ч при 105 °С.

Навеску высушенных опилок 100 г помещали в реактор автоклавного типа объемом 2 л и добавляли 1000 мл водно-этанольного раствора с концентрацией этанола 60 об. %. Автоклав герметизировали и продували аргоном для удаления воздуха, затем нагревали до 190 °С со скоростью 8 °С/мин и выдерживали при этой температуре в течение 180 мин. После охлаждения до комнатной температуры содержимое автоклава фильтровали на воронке Бюхнера, промывали твердый остаток 60%-ным водно-этанольным раствором. Полученную после промывки жидкость соединяли с фильтратом и охлаждали до 4 °С. Для выделения лигнина к фильтрату добавляли охлажденную до 4 °С дистиллированную воду в объемном соотношении 1:3, смесь выдерживали при комнатной температуре 12 ч. Затем лигнин отделяли от раствора фильтрованием и сушили при 50 °С до постоянной массы.

Воздушно-сухие опилки древесины лиственницы и пихты подвергали обессмоливанию по методике [138]. С этой целью опилки последовательно экстрагировали петролейным эфиром и ацетоном в аппарате Сокслета. После экстракции древесину сушили на воздухе до полного удаления ацетона. Выходы этаноллигнинов представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Выходы этаноллигнинов

Этаноллигнин	Выход, мас.%	От содержания лигнина Класона, мас.%
Осины	12,5	56,0
Сосны	9,8	36,7
Лиственницы	10,4	37,0
Пихты	9,2	35,5

2.3 Методики изучения термических превращений лигнинов и древесины

Процесс термического и термокаталитического превращения древесных опилок и этаноллигнина в сверхкритическом этаноле проводили в автоклаве объемом 300 мл (ChemRe SYStem R-201, Республика Корея) при перемешивании (800 об/мин). В реактор загружали субстрат (5,0 г), катализатор (0,5 г) и этанол (50 мл). Воздух из автоклава удаляли продувкой аргоном.

Процесс проведения эксперимента по гидрированию аналогичен изложенному выше. Рабочее давление в реакторе изменялось в зависимости от используемого катализатора от 10,0 до 13,0 МПа. Начальное давление водорода составляло 4 МПа.

Процесс гидрирования древесины с водородно-донорным агентом – муравьиной кислотой (МК), проводили в среде сверхкритического этанола при 250 °С в том же реакторе. К реакционной смеси добавляли 0,065М МК. Реакцию проводили при постоянном перемешивании в течение 1 часа, рабочее давление в реакторе изменялось в зависимости от условий процесса от 6,9 до 9,5 МПа. Схема исследования термопревращений лигнинов и анализа продуктов представлена на рисунке 11.



Рисунок 11 - Схема переработки древесины и лигнина, а также анализа продуктов

По окончании эксперимента автоклав охлаждали до комнатной температуры, определяли объем газообразных продуктов с помощью стеклянного газометра и проводили их анализ методом газовой хроматографии. Жидкие и твердые продукты удаляли из автоклава промыванием этанолом. Полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием. Твердый остаток экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета, сушили при температуре 80 °С до постоянной массы. Этаноловый экстракт объединяли с фильтратом, из полученной смеси отбирали аликвоту для анализа методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Выходы жидких ($Y_{жс}$, мас.%), твердых ($Y_{тв}$, мас.%) и газообразных ($Y_{г}$, мас.%) продуктов термопревращения этаноллигнина рассчитывали по формулам 1-2:

$$Y_{ж} = \frac{m_{ж}}{m_{л}} * 100\% \quad 1)$$

$$Y_{ТВ} = \frac{m_{ТВ} - m_{КТ}}{m_{л}} * 100\% \quad 2)$$

$$Y_{Г} = \frac{m_{Г}}{m_{л}} * 100\% \quad 3)$$

Где $m_{ж}$ – масса жидких продуктов (г), $m_{л}$ – масса загрузки лигнина (г), Где $m_{ТВ}$ – масса твердого остатка, $m_{кт}$ – масса катализатора (г), $m_{Г}$ – масса газообразного продукта (г)

В опытах с древесиной твердый продукт экстрагировали водой в аппарате Сокслета и сушили при 80 °С до постоянной массы.

Выход жидких ($Y_{ж}$, мас.%), водорастворимых ($Y_{в}$, мас.%), твердого ($Y_{тв}$, мас.%), газообразного ($Y_{г}$, мас.%) продуктов термопревращения древесины рассчитывали по формулам 4-7

$$Y_{ж} = \frac{m_{ж(г)}}{m_{д(г)}} \times 100\% \quad 4)$$

$$Y_{в} = \frac{m_{тв1} - m_{тв2}}{m_{д}} * 100\% \quad 5)$$

$$Y_{тв} = \frac{m_{тв2} - m_{кт}}{m_{д}} \quad 6)$$

$$Y_{г} = \frac{m_{г}}{m_{д}} * 100\% \quad 7)$$

где $m_{тв1}$ – масса твердого продукта после экстракции этанолом (г); $m_{тв2}$ – масса твердого продукта после экстракции водой (г); $m_{д}$ – масса загрузки древесины (г)

В отсутствие катализатора в формулах 2,6 масса катализатора принята равной нулю ($m_{кт} = 0$).

Жидкие продукты термопревращения древесины после удаления этанола экстрагировали дихлорметаном (ДХМ) и водой по методике [110]. После удаления дихлорметана растворимые продукты анализировали методом геляпроникающей хроматографии (ГПХ).

2.4 Способы предобработки древесины

Выделение ксилозы осуществляли обработкой древесины березы 3% серной кислотой в ранее установленных оптимальных условиях: температура 100 °С, продолжительность 5 часов [139]. В этих условиях выход ксилозы достигает 77 мас.% от исходного содержания гемицеллюлоз в древесине березы. Содержание глюкозы и маннозы в полученном гидролизате является незначительным.

Ксилан выделяли путем обработки древесины березы 4 % раствором гидроксида натрия (х. ч.) при комнатной температуре, гидромодуле 40 в течении 6 ч. при постоянном перемешивании. Далее раствор отфильтровывали на воронке Бюхнера, твердый осадок промывали на фильтре 50 мл воды. Раствор ксилана нейтрализовали 35% уксусной кислотой (х.ч.) до выпадения хлопьевидного осадка.

Затем к раствору с осадком добавляли 96 % этанол в объемном соотношении 1:1 и выдерживали при охлаждении (+5 °С) в течение 20 ч. Полученный ксилан отделяли от этанола центрифугированием при 8000 об/с в течение 8 мин в центрифуге OHAUS Frontier 5816, затем подвергали заморозке и лиофильной сушке в сушилке Иней-6.

2.5. Методы исследования лигнинов, древесины и продуктов их термических превращений

Химический анализ

Твердый остаток анализировали на содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. Содержание остаточного кислотонерастворимого лигнина в целлюлозном продукте устанавливали по Класону в модификации Комарова с использованием 72%-ной серной кислоты [140]. Содержание гемицеллюлоз – по методу Макэна и Шоорли гидролизом 2%-ной соляной кислотой [141]. Содержание целлюлозы рассчитывали по разности массы твердого остатка и содержаний гемицеллюлоз и лигнина.

Конверсии гемицеллюлоз (χ_g), целлюлозы (χ_c) и лигнина (χ_l) рассчитывали по формулам 8-10 (мас.%):

$$\chi_g = \frac{m_{гд} - m_{гто2}}{m_{гд}} \cdot 100\% \quad 8)$$

$$\chi_l = \frac{m_{лд} - m_{лто2}}{m_{лд}} \cdot 100\% \quad 9)$$

$$\chi_c = \frac{m_{цд} - m_{цто2}}{m_{цд}} \cdot 100\% \quad 10)$$

где $m_{гд}$ и $m_{гто2}$ – масса гемицеллюлоз в навеске исходной древесины и в твердом продукте после экстракции водой, г; $m_{лд}$ и $m_{лто2}$ – масса лигнина в навеске исходной древесины и в твердом продукте после экстракции водой, г; $m_{цд}$ и $m_{цто2}$ – масса целлюлозы в навеске исходной древесины и в твердом продукте после экстракции водой.

Элементный состав древесины и жидких продуктов определяли с использованием анализатора NCNS-O EA FLASH TM 1112 фирмы «Thermo Quest».

Методы ИК-спектроскопии

Этаноллигнины охарактеризовали методом ИК-спектроскопии в области длин волн 400–4000 см⁻¹ с помощью ИК-Фурье спектрометра (Vector 22). Обработку спектральной информации осуществляли с использованием программы OPUS/YR (версия 2.2). Твердые образцы для анализа (3 мг) готовили в виде таблеток в матрице KBr.

Методы термогравиметрического анализа

Термические свойства лигнина изучали с помощью синхронного термоанализатора STA – 449C Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos. Использовался платина/платинородиевый держатель (TG – DST сенсор типа S) в сочетании с корундовыми (Al₂O₃) тиглями с проколотыми крышками. Образец массой (8,5±0,2) мг подвергался нагреванию от 40 до 800 °C со скоростью 10 °C /мин в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 40 мл/мин.

Методы хромато-масс-спектрометрии

Жидкие этанол-растворимые продукты термопревращения и гидрирования анализировали методом ГХ-МС с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad, при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS при программировании температуры в интервале 40-250°C. Идентификацию проводили с использованием базы данных NIST MS Search 2.0.

Методы газовой хроматографии

Состав газообразных продуктов термопревращения определяли методом ГХ на хроматографе «Кристалл 2000 М» («Хроматек», Россия) с детектором по теплопроводности.

Методы гель-проникающей хроматографии

Средневесовую (M_w), среднечисловую (M_n) молекулярные массы и полидисперсность (PD) образцов этаноллигнина и жидких продуктов его

превращения определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение смесей проводили на двух совмещенных колонках PLgel Mixed-C с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана. Калибровку колонки осуществляли с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США). Скорость подачи элюента – 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в ТГФ (1 мг/мл) и фильтровали через 0,45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS. Молекулярные массы (M_n , M_w и PDI) определяли по калибровочной кривой, полученной с использованием полидисперсных стандартов полистирола.

Методы рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на спектрометре PANalytical X'Pert Pro (PANalytical, Нидерланды) с $CuK\alpha$ -излучением ($\lambda = 0,54$ нм). Анализ проводили в диапазоне углов $4 2\theta = 5^\circ - 70^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ на порошковой пробе в кювете диаметром 2,5 см.

Индекс кристалличности (ИК) рассчитывали из отношения высоты между интенсивностью пика кристалличности ($I_{002} - I_{AM}$) и общей интенсивностью (I_{002}) после вычитания фонового сигнала:

$$CI = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}}, \quad (11)$$

Где I_{002} высота пика 002; I_{AM} высота минимума между пиками 002 and 101 [142].

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Термические превращения этаноллигнинов древесины в среде этанола

Были изучены термические превращения в среде этанола этаноллигнинов, выделенных из древесины сосны и осины, а также состав образующихся продуктов [143, 144].

По данным метода ИК- спектроскопии этаноллигнин, выделенный из древесины осины содержит сирингильные и гваяцильные структурные единицы, что является типичным для лигнинов лиственных пород деревьев. Этаноллигнин, выделенный из древесины сосны содержит, преимущественно, структуры гваяцильного типа, что характерно для лигнинов хвойных пород деревьев (рис. 12).

В ИК-спектре этаноллигнина осины присутствуют интенсивные полосы поглощения в областях: $3460-3400\text{ см}^{-1}$ - валентные колебания спиртовых и фенольных гидроксильных групп, вовлеченных в водородную связь; $3000-2800\text{ см}^{-1}$ - симметричные и асимметричные валентные колебания С-Н в метильных и метиленовых группах; $1720 - 1680\text{ см}^{-1}$ - валентные колебания связей С=О в кетонах, карбонилах и сложноэфирных группах; полоса при 1463 см^{-1} - асимметричные деформационные колебания метиленовых и метильных групп. В образце лигнина присутствуют полосы в областях $1610-1595\text{ см}^{-1}$, $1520-1505\text{ см}^{-1}$ и $1465-1420\text{ см}^{-1}$, обусловленные скелетными колебаниями ароматических колец гваяцильного и сирингильного типов, являющихся основными структурными элементами всех лигнинов [57, 104]. Интенсивность полосы поглощения при 1513 см^{-1} в спектре этаноллигнина сосны более, чем в 2 раза выше интенсивности полосы при 1599 см^{-1} , что является характерным для спектров лигнинов из хвойной древесины. Для этаноллигнина осины различия между интенсивностями аналогичных полос не столь существенны. О наличии гваяцильных фрагментов в этаноллигнине свидетельствуют полосы поглощения при 1270 см^{-1} , характерные

для скелетных колебаний гваяцильного кольца, и полоса при 1031 см^{-1} , относящаяся к плоскостным деформационным колебаниям гваяцильного кольца.

Полосы при 1326 и 1215 см^{-1} относят к скелетным колебаниям сирингильного кольца, полосу при 1115 см^{-1} – к плоскостным деформационным колебаниям С-Н-связей сирингильного кольца. При сопоставления интенсивностей полос поглощения при 1215 см^{-1} (сирингильное кольцо) и при 1031 см^{-1} (гваяцильное кольцо) можно сделать вывод о типе этаноллигнина (хвойный или лиственный).

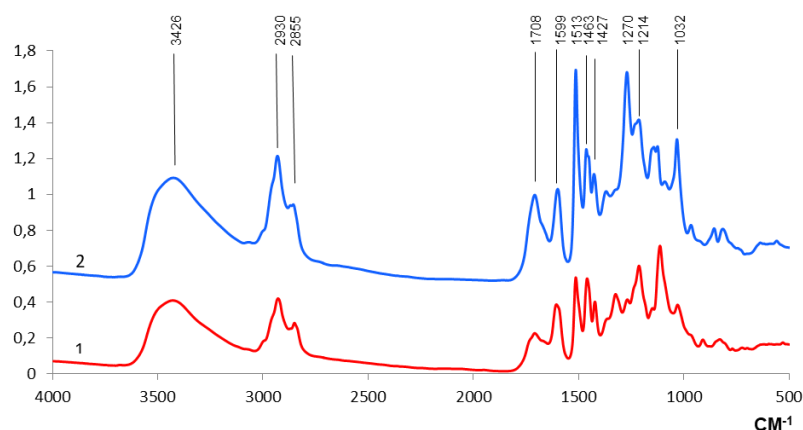


Рисунок 12 - ИК-спектры этаноллигнинов 1) осины, 2) сосны

По данным гельпроникающей хроматографии молекулярно-массовое распределение для этаноллигнинов сосны и осины имеет различный характер. Значение молекулярная массы и полидисперсности для этаноллигнина сосны (2738 Da и 2,87) значительно ниже, чем для этаноллигнина осины (1956 Da и 2,64). (рис.13, табл.7). Эти различия, вероятно, связаны с особенностями структуры исследуемых образцов этаноллигнина, в частности с меньшим содержанием метоксильных групп в молекулах лигнина сосны.

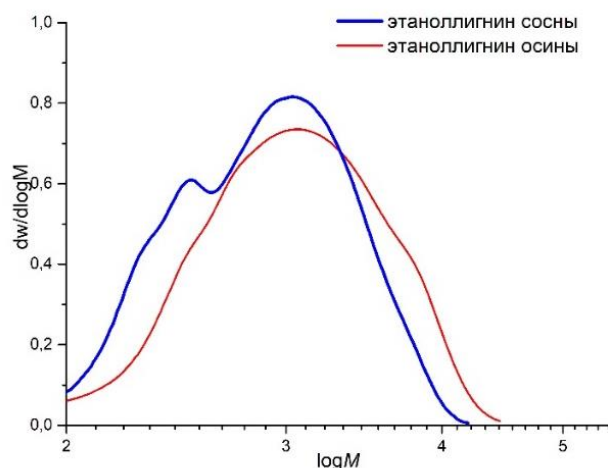


Рисунок 13 - Кривые молекулярно-массового распределения для исходных этанолигнинов осины и сосны

Таблица 7 - Молекулярно-массовые характеристики этанолигнинов осины и сосны

Лигнин	Среднечисловая молекулярная масса Mn, Да	Средневесовая молекулярная масса Mw, Да	Полидисперсность PD
Этанолигнин осины	954	2738	2,87
Этанолигнин сосны	741	1956	2,64

Методом термогравиметрии установлено, что термическое разложение этанолигнина сосны протекает в одну стадию, которая проявляется на дифференциальной кривой потери массы в виде интенсивного пика с максимумом при 403,7°C, для этанолигнина осины наблюдается перегиб при 300 °C и интенсивный пик с максимумом при 390 °C (рис.14).

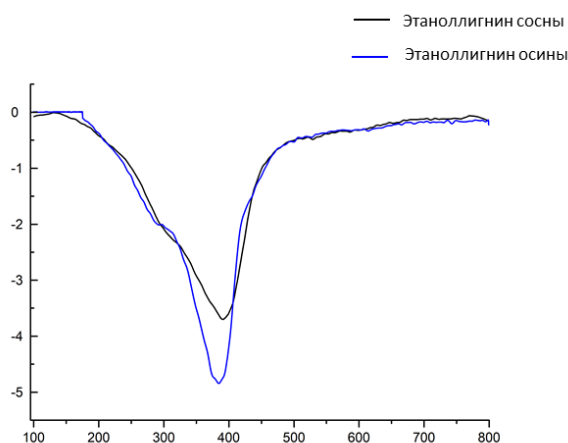


Рисунок 14 - Дифференциальные (ДТГ) кривые потери массы этаноллигнина сосны и осины

Влияние температуры процесса на показатели термических превращений этаноллигнина сосны в среде сверхкритического этанола без катализатора приведено на рис.15. Максимальный выход жидких (59,4 мас.%), газообразных продуктов (74 мас.%) и этанолрастворимых продуктов (60 мас.%) получены при температуре 300 °С. Подъем температуры до 400 °С сопровождается увеличением выхода газообразных продуктов, твердого остатка и снижением выхода этанолрастворимых продуктов. Одновременно, в газообразных продуктах увеличивается выход оксидов углерода в 8 – 10 раз, метана в 6 раз, углеводородных газов $C_2 - C_4$ в 4,6 раза (табл.8).

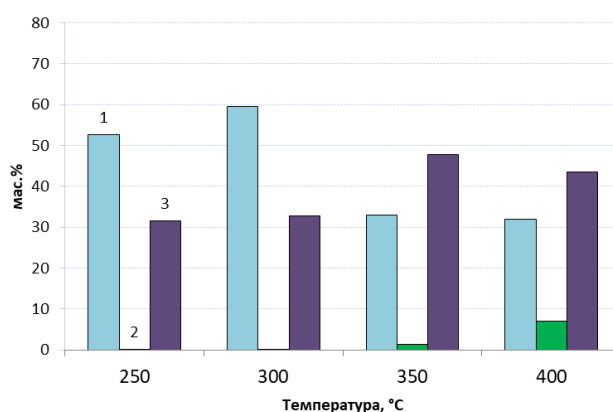


Рисунок 15 - Влияние температуры процесса термопревращения этаноллигнина сосны в этаноле выход жидких этанолрастворимых (1), твердых (2) и газообразных продуктов (3)

Таблица 8 - Влияние температуры процесса на выход газообразных продуктов термопревращения этаноллигнина сосны

Температура, °С	Выход газообразных продуктов, мас.%			
	СО	СО ₂	СН ₄	Остальные углеводородные газы*
250	<0,1	<0,1	<0,1	н.о.**
300	<0,1	<0,1	<0,1	н.о
350	0,2	0,4	0,5	0,2
400	1,0	0,8	0,6	4,6

* - алканы и алкены С₂ – С₄; ** - не обнаружено.

В таблице 9 представлены результаты исследования элементного состава этаноллигнина сосны и твердых продуктов его термопревращения в среде сверхкритического этанола при варьировании температуры процесса. Как следует из полученных результатов, с ростом температуры в составе твердых продуктов увеличивается содержание углерода и уменьшается количество кислорода. Эти результаты показывают, что повышение температуры промотирует процессы деоксигенации твердых продуктов.

Таблица 9 - Результаты элементного анализа этаноллигнина сосны и твердых продуктов его конверсии в среде этанола, полученных при разных температурах процесса

Исследуемый продукт	Содержание элементов, мас.%			Атомные отношения	
	С ^{daf}	Н ^{daf}	О ^{dif}	Н/С	О/С
Исходный лигнин	73,0	6,6	20,4	1,08	0,21
Твердый продукт, 250 °С	64,6	4,6	30,8	0,85	0,36
Твердый продукт, 300 °С	71,4	4,6	24,0	0,77	0,25
Твердый продукт, 350 °С	75,2	3,8	21,0	0,61	0,21
Твердый продукт, 400 °С	81,9	3,7	14,4	0,54	0,13

По данным ГХ-МС (табл.10), растворимые в этаноле продукты термопревращения этаноллигнина сосны состоят из сложной смеси соединений, относящихся к различным классам органических веществ, представленных в основном фенолами, метоксифенолами, этиловыми эфирами карбоновых кислот и производными абиетиновой кислоты. Повышение температуры процесса термопревращения до 400°С приводит к уменьшению содержания в них метоксифенолов в 3 раза и сложных эфиров карбоновых кислот в 2 раза.

Таблица 10 - Состав основных продуктов превращения этанолигнина сосны в этаноле при разных температурах (отн.%)*

RT	Соединение	250°C	300°C	350°C	400°C
15,279	1,4-диэтилбензол	1,8	<0,1	0,17	0,38
17,665	p-крезол	0	0	0,5	2,6
18,004	гваякол	1,7	4,3	7,2	0,4
20,209	3,4-диметилфенол	0	0	1,8	6,2
20,861	3-этилфенол	0	0	0,3	2,6
21,621	4-метилгваякол	7,2	8,9	11,2	0,6
22,749	2-(1-метилэтил)-фенол	0	0	0,1	2,4
23,056	3-(1-метилэтил)-фенол	0	0	0,6	1,2
23,717	2,3,6-триметилфенол	0	0	0,8	3,4
24,215	4-этилгваякол	2,7	5,5	7,9	1,2
25,507	2-этил-4,5-диметилфенол	0	0	0,3	0,9
26,695	4-пропилгваякол	3,7	5,9	2,7	<0,1
30,574	4-(1,1-диметилэтил)1,2-бензолдиол	0	0	0,34	1,7
33,704	4-гидрокси-3-метокси-бензол уксусная кислота	1,6	0,9	0	0
54,348	этилгомованиллат	6,3	8,5	0,7	<0,1

* % от суммы площадей всех пиков.

В таблице 11 приведен групповой состав жидких продуктов деполимеризации этанолигнина сосны в этаноле. Показано, что увеличение температуры с 250 до 350 °С приводит к образованию фенолов и в увеличению выхода метоксифенолов. Выход эфиров снижается также, как и алкилпроизводных бензолов. Дальнейшее повышение температуры до 400 °С приводит резкому снижению выхода метоксифенолов и значительному увеличению фенолов.

Таблица 11 - Групповой состав жидких продуктов деполимеризации этанолигнина сосны в этаноле

Соединение	Содержание, %*			
	250 °С	300 °С	350 °С	400 °С
Фенолы, в т.ч. метоксифенолы	0 15,3	0 19,1	3,9 29,5	16,7 4,8
Эфиры	42,2	41,6	21,8	12,3
Производные бензола	1,8	0	0,17	0,38

В процессе термопревращения этанолигнина сосны в этаноле температура процесса оказывает существенное влияние на выход и состав жидких, газообразных и твердых продуктов (рис.16).

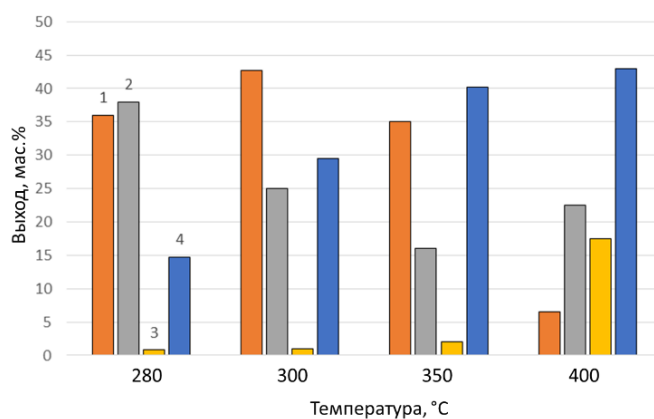


Рисунок 16 - Влияние температуры на выход бензолрастворимых (1), этанолрастворимых (2), газообразных (3) и твердых продуктов (4) термопревращения этаноллигнина осины в этаноле

Максимальный выход бензолрастворимой фракции жидких продуктов получен при 300 °С. Увеличение температуры процесса до 400 °С способствует снижению выхода жидких продуктов. При этом увеличивается выход газообразных продуктов с 0,8 мас.% до 17,5 мас.% и возрастает выход твердого остатка с 14,7 до 43,0 мас.%. Полученные данные свидетельствуют о том, что с ростом температуры процесса возрастает вклад вторичных реакций термической деструкции и коксования первичных продуктов деполимеризации этаноллигнина.

Выход индивидуальных компонентов газообразных продуктов термопревращения этаноллигнина приведен в таблице 12. Температура процесса оказывает значительное влияние на их состав. При температурах 280 и 300 °С газообразные продукты состоят из метана и CO₂. Увеличение температуры приводит к росту выхода этих компонентов, а также к образованию СО и углеводородных газов, включающих этан, этилен, пропан, пропилен.

Таблица 12 - Выход газообразных продуктов термопревращения этаноллигнина осины

Температура, °С	Выход газообразных продуктов, мас.%			
	СО	СО ₂	СН ₄	остальные углеводородные газы
280	н.о.*	0,2	0,6	н.о.
300	менее 0,1	0,3	0,8	менее 0,1
350	0,7	1,1	1,5	0,4
400	6,4	3,0	4,2	3,9

*не обнаружено.

Методом ГХ-МС в бензолрастворимых продуктах было идентифицировано более 80 индивидуальных соединений, принадлежащих к различным классам органических веществ. В таблице 13 приведены основные мономерные соединения. Они относятся к типичным продуктам деполимеризации лигнина - производным бензола и фенола.

Наличие эфиров в продуктах превращения органосольвентных лигнинов отмечалось в ряде работ [89, 117] и объяснялось протеканием реакций этерификации спиртами продуктов деполимеризации лигнинов.

Таблица 13 - Вещественный состав продуктов превращения этаноллигнина осины при различных температурах

Время выхода, мин.	Соединение	Содержание, %*			
		280°C	300 °C	350 °C	400 °C
13,74	фенол	2,3	2,1	2,0	2,0
17,56	4-метилфенол	-	0,1	0,2	1,2
17,98	гваякол	0,8	2,3	3,8	3,4
19,84	2-этилфенол	0,1	0,1	0,1	1,0
20,16	2,4-диметилфенол	-	-	0,1	1,0
21,57	4-метилгваякол	1,3	4,5	6,3	5,3
23,68	3-метокси-1,2-бензолдиол	-	0,4	0,5	4,0
24,19	4-этилгваякол	1,3	2,6	3,6	3,7
25,42	3-метокси-5-метилфенол	сл	0,2	0,3	1,7
26,25	сирингол	3,6	10,7	11,3	9,5
26,59	3,4-диметоксифенол	сл	сл	сл	4,6
26,68	4-пропилгваякол	1,7	4,3	4,2	3,0
28,79	1,2,4-триметоксибензол	7,5	17,4	17,9	14,8
30,76	5-трет-бутилпирогаллол	7,1	9,0	7,7	9,2
32,59	пропенилсирингол	4,8	0,3	0,1	-
32,76	(гомосирингилальдегид)	10,4	17,4	15,0	8,6
33,89	3-метокси-2-нафтол	2,1	0,1	0,2	-
35,49	ацетосирингон	1,0	1,1	0,2	0,1
36,30	сирингилацетон	1,0	0,9	0,7	0,5
37,63	3,4,5-триметоксифенилуксусная кислота	1,4	0,9	0,5	0,2

* % от суммы площадей всех пиков

В составе фенольных продуктов преобладают сирингол и гомосиреневый альдегид. Максимальное их количество обнаружено в жидких продуктах, полученных деполимеризацией лигнина при 300 °C - 10,7 и 17,4%, соответственно

и при 350 °С - 11,3 и 15,0%, соответственно. Гваякол образуется в меньших количествах и максимальное его содержание (3,8%) обнаружено в жидких продуктах, полученных деполимеризацией этаноллигнина при температуре 350 °С. Метоксибензолы представлены, в основном, 1,2,4-три-метоксибензолом, содержание которого достигает 17,4-17,9%.

Групповой состав бензолрастворимых жидких продуктов деполимеризации этаноллигнина в этаноле приведен в таблице 14. Увеличение температуры процесса термопревращения этаноллигнина с 280 до 300 °С сопровождается значительным ростом относительного содержания фенолов и метоксибензолов в образующихся бензолрастворимых продуктах. Дальнейшее повышение температуры до 350-400 °С не приводит к существенному изменению состава жидких продуктов, растворимых в бензоле.

Таблица 14 - Групповой состав бензолрастворимых продуктов деполимеризации этаноллигнина осины в этаноле

Соединения	Содержание, %*			
	280 °С	300 °С	350 °С	400 °С
Фенолы, в т.ч. метоксифенолы	37,4 27,9	55,9 44,7	56,9 45,9	58,6 44,2
Сложные эфиры кислот	43,8	18,5	18,1	14,4
Производные бензола, в т.ч. метоксибензолы	7,5 7,5	17,8 17,4	18,4 17,9	18,8 14,8

* % от суммы площадей всех пиков

Таким образом установлено, что в зависимости от природы используемого лигнина (хвойной или лиственной древесины), жидкие продукты различаются по составу мономерных компонентов. При этом температура процесса оказывает различное влияние на выход и состав жидких продуктов при деполимеризации различных типов этаноллигнинов.

3.2 Каталитические превращения этаноллигнинов древесины в среде этанола

3.2.1 Конверсия этаноллигнина сосны в присутствии катализаторов $B_2O_3-Al_2O_3$ и $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$

В современных процессах переработки нефтяного сырья широко применяют твердые кислотные и полифункциональные катализаторы на основе оксида алюминия, модифицированного кислородными соединениями бора [59, 131].

Такие катализаторы проявляют высокую стабильность в окислительных и восстановительных средах, легко регенерируются.

Проведено исследование влияния твердых кислотных катализаторов ($B_2O_3-Al_2O_3$ и $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$) на выход и состав продуктов, получаемых в процессе термопревращения этаноллигнина сосны в среде этанола [144].

Полученные результаты показали, что в присутствии этих катализаторов в процессе термического превращения этаноллигнина сосны при 300 °С существенно снижается образование жидких продуктов, выкипающих выше 180 °С, с 59 мас.% в некаталитическом эксперименте до 45 и 48 мас.% в опытах с катализаторами $B_2O_3-Al_2O_3$ и $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$, соответственно (рис. 19). Основной эффект заключается в резком увеличении (в 3,4-3,6) раза выхода продуктов, выкипающих до 180 °С. В присутствии этих катализаторов, выход газообразных продуктов из лигнина незначителен.

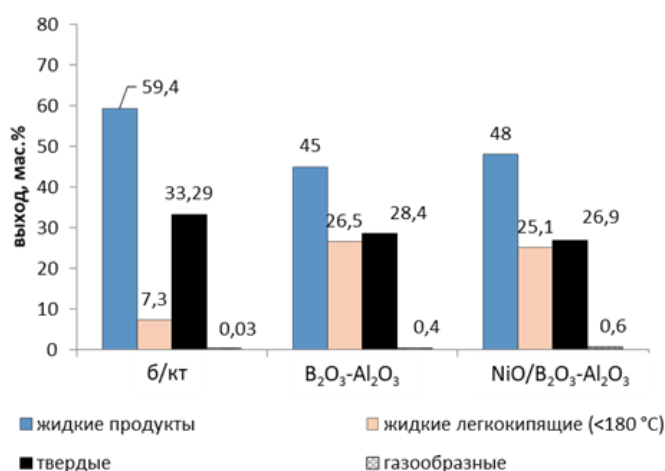


Рисунок 17 - Влияние катализаторов на выход продуктов превращения этаноллигнина сосны в этаноле при 300 °С

По данным метода ГХ-МС, использование катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного оксидами бора в процессе термопревращения этаноллигнина сосны приводит к увеличению содержания в этанол-растворимых жидких продуктах метоксифенолов в 1,4-1,7 раза (табл. 15). Максимальный выход метоксифенолов получен в присутствии катализатора $B_2O_3-Al_2O_3$ (рис.25).

Таблица 15 - Состав фенольной фракции, полученной конверсией этаноллигнина сосны в присутствии боратсодержащих катализаторов в этаноле при 300 °С

RT	Соединение	Содержание, (мас.%)		
		б/кг	$B_2O_3-Al_2O_3$	NiO/ $B_2O_3-Al_2O_3$
18,004	гваякол	0,74	1,49	0,95
21,621	4-метилгваякол	1,54	2,34	2,08
24,215	4-этилгваякол	0,95	1,87	1,59
26,695	4-пропилгваякол	1,04	2,33	2,08
28,856	4-пропенилгваякол	0,03	0,04	0,22
30,891	гваяцилацетон	0,10	0,24	0,21
32,218	этил ваниллат	0,08	0,44	0,28
33,704	4-гидрокси-3-метокси-бензол уксусная кислота	0,14	0,16	0,11
54,348	этилгомованиллат	1,53	1,63	1,21
	Суммарное содержание	6,15	10,54	8,73

3.2.2 Конверсия этаноллигнина сосны в присутствии катализаторов $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$

Для близкого по природе субстрата и условиям проведения процесса гидродеоксигенирования бионефти разработаны биметаллические катализаторы $NiCu/SiO_2$ с высоким содержанием активного компонента - Ni (37-58 мас.%) [139]. Добавки меди применяли в качестве промотора для снижения температуры восстановления оксида никеля. Показано, что при 320 °С и начальном давлении водорода 17 МПа эти катализаторы ускоряют реакции деоксигенирования гваякола и гидрирования ароматического кольца. Модифицирование катализаторов добавками молибдена приводит к снижению выхода кокса в процессах гидродеоксигенирования гваякола [145].

Ранее исследование термических превращений ацетонлигнина древесины осины в среде бутанола в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ [146] и NiCuMo/SiO₂ [49] показало, что при температуре процесса 300 °С в присутствии этих катализаторов выход гексанрастворимых продуктов увеличивается до 2,4 раз, при этом в 3,3 раза снижается выход твердого остатка.

Результаты исследования влияния катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ на выход продуктов термического превращения этаноллигнина сосны в этаноле приведены в таблице 16 [147].

При температуре процесса 250 °С катализаторы оказывают незначительное влияние на выходы твердых, жидких и газообразных продуктов. Однако, при температуре 300 °С в присутствии катализатора NiCu/SiO₂ выход жидких продуктов увеличивается до 78 мас.% по сравнению с некаталитическим процессом. Введение Мо в состав катализатора в количестве 8,8 и 11,7 мас.% приводит к увеличению выхода жидких продуктов до 83 мас.%, что почти на 20 мас.% выше, чем в некаталитическом процессе. При повторном использовании катализаторов после его регенерации существенного снижения выхода жидких продуктов из лигнина не наблюдается.

Газообразные продукты конверсии лигнина содержат, в основном, оксиды углерода и метан, что находится в соответствии с данными работ [148, 149]. Выход твердого продукта термопревращения этаноллигнина в присутствии катализаторов уменьшается значительно: для NiCu/SiO₂ – более чем в 2 раза; для Мо-содержащих катализаторов – в 3,5-4,0 раза. Повышение активности NiCu-катализаторов при введении молибдена наблюдалось в работе [150] для реакции гидродеоксигенации гваякола.

При температуре процесса 350 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ с содержанием Мо 8,8 мас.%, этаноллигнин сосны практически полностью превращается в жидкие и газообразные продукты, выход твердых продуктов не превышает 1 мас.%. Одновременно несколько снижается выход жидких продуктов, очевидно, в результате их превращения в газы, выходы которых в присутствии катализаторов составляют более 10 мас. %.

Увеличение содержания Мо в катализаторе NiCuMo/SiO₂ до 11,7 мас.% приводит к снижению выхода жидких продуктов, по-видимому, в результате их вторичной полимеризации, на что указывает увеличение выхода твердого остатка до 6,3 мас.%. Эти процессы могут катализировать кислотные центры, образованные ионами Мо(IV) и Мо(V) находящимся на поверхности катализатора [150]. Дальнейшее увеличение температуры процесса до 400 °С приводит к интенсификации реакций превращения жидких продуктов в газ и твердый остаток, выход которых достигает 25 и 49 мас.%, соответственно.

Таблица 16 - Выходы продуктов термического и термокаталитического превращения этаноллигнина сосны в этаноле

Т, °С	Катализатор	Выход продуктов, мас.%					
		жидкие	твердые	газообразные			
				СО	СО ₂	СН ₄	Сумма
250	б/кт	68,2	29,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
	NiCu/SiO ₂	68,9	27,1	0,3	0,1	0,2	0,6
	NiCuMo/SiO ₂ *1	69,4	26,3	0,2	0,1	0,1	0,4
300	б/кт	63,4	31,8	< 0,1	0,1	0,1	0,3
	NiCu/SiO ₂	78,0	15,8	3,4	1,2	2,4	7,0
	NiCuMo/SiO ₂ *1	83,5	7,9	2,3	1,6	2,1	6,0
	NiCuMo/SiO ₂ *2	83,0	8,9	2,2	1,7	2,0	5,9
	NiCu/SiO ₂ регенерированный	75,5	14,5	3,6	0,8	2,9	7,3
	NiCuMo/SiO ₂ *1 регенерированный	80,9	9,7	3,0	1,3	2,7	7,0
350	б/кт	51,1	44,7	1,0	0,5	0,9	2,4
	NiCu/SiO ₂	80,6	1,0	7,1	1,9	3,5	11,5
	NiCuMo/SiO ₂ *1	82,5	0,8	5,0	2,4	3,3	10,7
	NiCuMo/SiO ₂ *2	77,9	6,3	4,5	2,7	3,0	10,2

*1-содержание Мо 8,8 мас.%, *2 – содержание Мо 11,7 мас.%

Результаты элементного анализа этаноллигнина и этанолрастворимых жидких продуктов его термопревращения методом представлены на рисунке 18. В жидких продуктах наблюдается значительное снижение атомного отношения О/С, по сравнению с исходным этаноллигнином. Кроме того, для жидких продуктов, полученных в присутствии катализаторов, наблюдается увеличение атомного отношения Н/С с увеличением температуры процесса. Максимальное его значение

(1,42) отмечено для жидких продуктов конверсии лигнина в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ с содержанием Mo 11,7 мас.%.

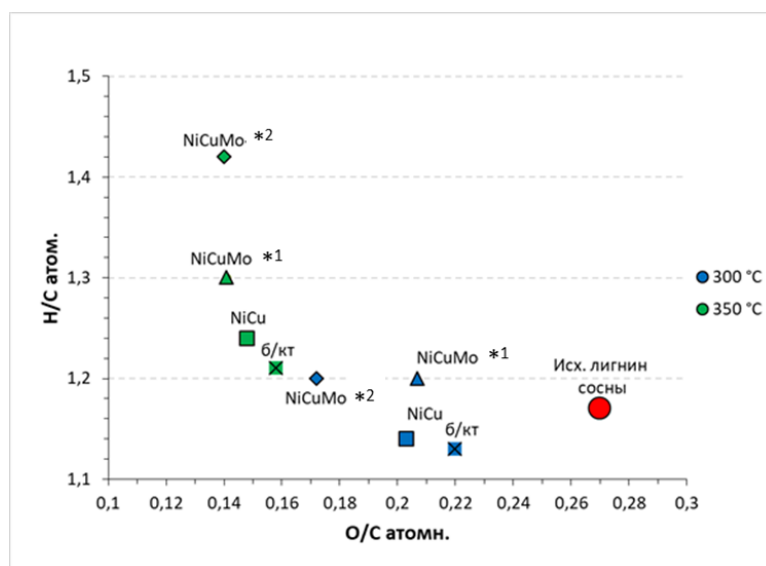


Рисунок 18 - Диаграмма Ван-Кревелена для жидких продуктов, полученных из этаноллигнина сосны при 300 и 350 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ с различным содержанием Mo (*¹- 8,8 мас.%, *² –11,7 мас.%)

Наблюдаемые закономерности в изменении состава жидких продуктов связаны с протеканием реакций деоксигенации и гидрирования лигнина и продуктов его деполимеризации в присутствии твердых катализаторов [151]. Источником активного водорода в условиях исследуемого процесса терморазложения лигнина может служить этанол [90, 152].

На рисунке 19 приведены дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения для жидких продуктов, полученных в процессе термопревращения этаноллигнина сосны при 300 °С и 350 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂, NiCuMo/SiO₂ с содержанием Mo 8,8 мас.%. Для сопоставления приведена дифференциальная кривая для исходного лигнина, характеризующаяся следующими параметрами: среднечисловая молекулярная масса (Mn) 741 Da, средневесовая молекулярная масса (Mw) Da 1956 и дисперсность (D) 2,64. Данные распределения молекулярной массы представлены от 150 Da, поскольку молекулы с меньшей молекулярной массой лежат за

пределами калибровки хроматографической системы. По сравнению с исходным лигнином в жидких продуктах его термokatалитической конверсии при 300 °С появляются пики с максимумами в областях 160 и 380 Da, относящиеся к гваяцильным мономерам и димерам, соответственно. Это можно объяснить наличием в жидких продуктах веществ с низкой молекулярной массой (рис. 19а). Наиболее интенсивный пик при 380 Da характерен для жидких продуктов, полученных в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂. Добавки Mo к катализатору приводят к появлению дополнительного интенсивного пика при 160 Da и снижению интенсивности пика при 380 Da. Этот факт указывает на то, что при введении молибдена в состав катализатора реакции деполимеризации этаноллигнина протекают более интенсивно с образованием большого количества мономерных гваяцильных соединений.

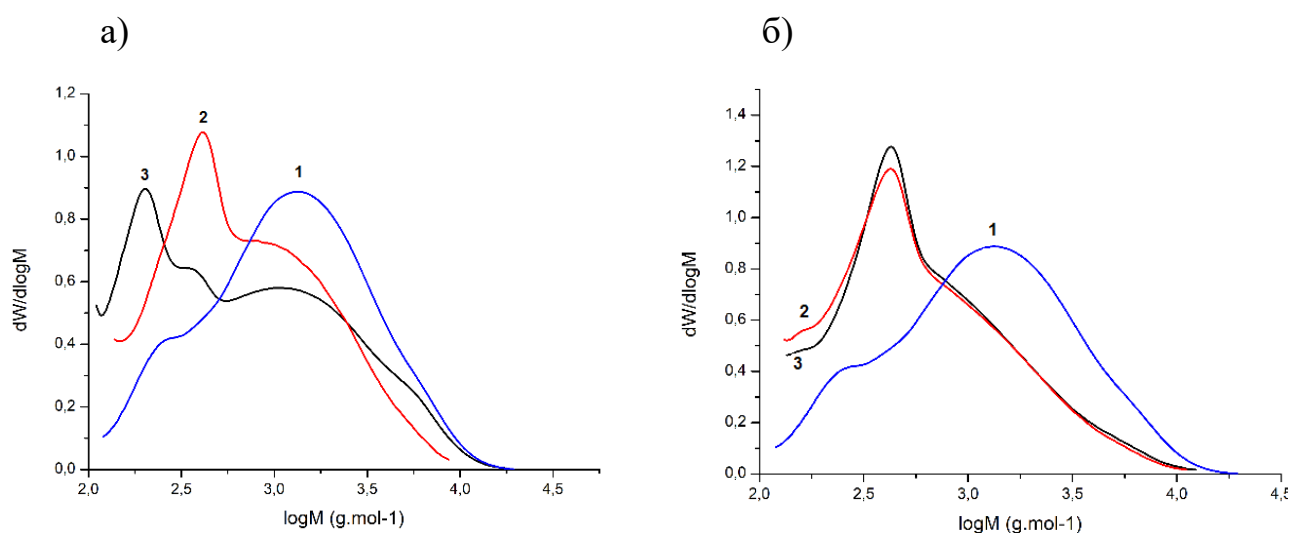


Рисунок 19 - Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения для исходного этаноллигнина сосны (1) и жидких продуктов, полученных при (а) 300 °С и (б) 350 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ (2), катализатора NiCuMo/SiO₂ с содержанием Mo 8,8 мас.% (3)

На дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных термokatалитической конверсией лигнина при 350 °С, присутствует только один интенсивный пик с максимумом при 380 Da (рис. 19б) Наблюдаемые изменения в ММР жидких продуктов, полученных при температурах 300 и 350 °С в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ указывают на

интенсификацию процессов вторичного превращения и реполимеризации продуктов с низкой молекулярной массой при повышении температуры процесса до 350 °С.

По данным ГХ-МС летучие жидкие продукты термокаталитического превращения этаноллигнина сосны при 300 °С в присутствии всех исследуемых катализаторов состоят в основном из мономерных метоксифенолов гваяцильного типа, в следовых количествах обнаружены вещества сиригильного типа.

Суммарный выход ароматических веществ, рассчитанный по данным ГХ-МС, представлен в таблице 17. При температуре 300 °С в присутствии катализаторов, имеющих в своем составе Мо, суммарный выход метоксифенолов увеличивается в 2 раза, по сравнению с некаталитическим экспериментом и достигает максимального значения 12,67 мас.% в присутствии NiCuMo/SiO₂-2. В присутствии катализатора NiCu/SiO₂ значительно увеличиваются выходы пропилгваякола в 2,5 раза и димеров метоксифенолов в 1,8 раза. Введение Мо в катализатор приводит к снижению выхода димеров и увеличению выхода метил- и пропилгваяколов. В ряду индивидуальных мономеров лигнина максимальный выход 4,0 мас.%, в расчете на массу исходного лигнина, был получен для пропилгваякола в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ с содержанием молибдена 8,8 мас.%.

Таблица 17 - Суммарный выход мономерных и димерных соединений (мас.%) деполимеризации этаноллигнина сосны в присутствии никель-содержащих катализаторов

Суммарный выход фенольных продуктов и выход основных веществ	б/кт	NiCu /SiO ₂	NiCuMo /SiO ₂ -1	NiCuMo /SiO ₂ -2
300 °С				
суммарный выход ароматических продуктов, в т.ч.	6,36	8,69	12,11	12,67
метилгваякол	1,54	0,99	2,20	2,28
этилгваякол	0,95	1,20	1,94	2,02
пропилгваякол	1,04	2,60	4,00	3,77
димеры метоксифенолов	1,48	2,65	2,12	1,94
350 °С				

суммарный выход ароматических продуктов, в т.ч.	9,32	10,08	11,8	6,59
метилгваякол	2,49	1,9	1,47	2,06
этилгваякол	1,71	1,75	1,88	1,29
пропилгваякол	1,39	3,14	1,98	1,73
димеры метоксифенолов	0,87	1,23	0,48	0,15
фенол и его алкилпроизводные	1,21	0,15	4,58	0,08
алкилкатехины	0,78	0,39	0,41	1,36
другие производные бензола	0,31	0,32	0,39	0,05

Анализ результатов показал, что повышение температуры до 350 °С приводит ко вторичному превращению мономерных соединений, обнаруженных при 300 °С (табл.16), в широкий набор, производных фенола, катехинов и алкилпроизводных бензола.

Повышение температуры до 350 °С приводит к уменьшению содержания 4-пропилгваякола до 1,98 мас.%. Одновременно в составе жидких продуктов в значительном количестве появляются алкилпроизводные пирокатехина, фенола и бензола. Снижение содержания 4-пропилгваякола при повышении температуры, очевидно, связано с реакциями его вторичных превращений, приводящих к появлению в составе мономерных продуктов алкилфенолов. Это свидетельствует о преобладании реакции деоксигенации при повышенных температурах, что соответствует литературным данным [153].

На основании работ [2, 154-156] предложена схема образования продуктов превращения мономеров лигнина сосны (на примере гваякола) в результате реакций деметоксилирования и деоксигенирования в присутствии металлических катализаторов (рис. 20).

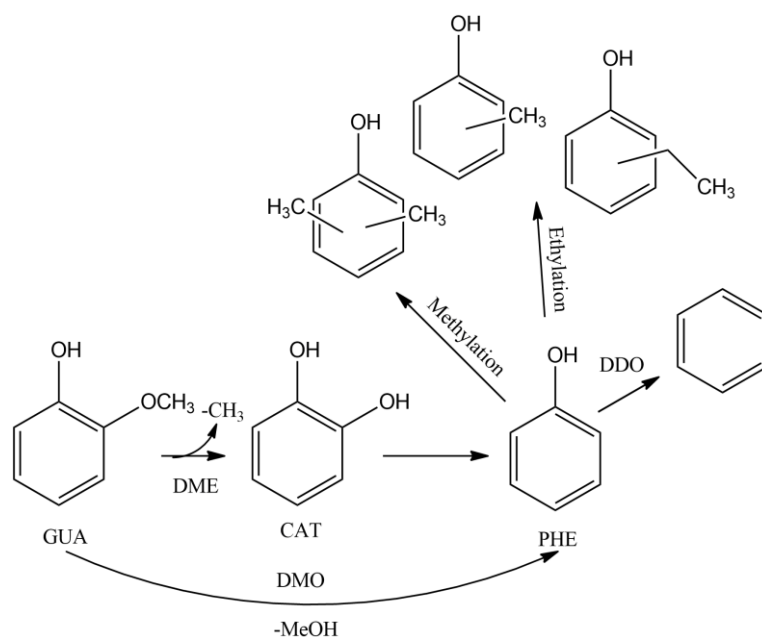


Рисунок 20 - Схема превращения гваякола в процессе его деоксигенирования в присутствии Мо-содержащих катализаторов [13,37,40,41]

Величины энергий связи для молекулы гваякола имеют следующие значения: $C_{Ar}-OH$ (414 кДж/моль); $C_{Ar}-OCH_3$ (356 кДж/моль); $C_{Ar}O-CH_3$ (247 кДж/моль) [157]. В соответствии с этими данными, в процессе превращения гваякола в первую очередь происходит отрыв метильной группы с образованием пирокатехина. Образование фенола непосредственно из гваякола будет происходить в результате прямого расщепления $C_{Ar}-OCH_3$ [154]. Следует отметить, что существенное увеличение содержания алкилфенолов до 4,58 мас.% наблюдается в присутствии катализатора с содержанием молибдена 8,8 мас.% (табл.16), с использованием катализатора с повышенным содержанием молибдена до 11,7 мас.%, значительно возрастает содержание алкилпроизводных катехинов до 1,36 мас.% при одновременном снижении алкилфенолов с 4,58 до 0,08 мас.%. Можно предположить, что при пониженном содержании Мо преобладает реакция деметоксилирования, а при повышенном - реакция деметилирования.

Предполагается, что образование этилфенолов может происходить в результате этилирования мономерных продуктов деполимеризации в среде сверхкритического этанола. В работе [2] показано, что этанол действует как алкилирующий агент, который стабилизирует высокорреакционные фенольные

промежуточные продукты путем О-алкилирования фенольных гидроксильных групп и С-алкилирования ароматических колец смещая баланс в сторону мономерных продуктов. При этом в среде этанола может происходить как реакция этилирования, так и реакция метилирования.

Крезолы и метилфенолы могут быть получены путем метилирования фенола метанолом, который, вероятно образуется при деметоксилировании гваякола на кислотных центрах катализатора, либо путем переноса метильной группы в результате реакции деметелирования, происходящей через гомолитический разрыв связи О-Ме [154, 156].

Результаты, полученные в работе свидетельствуют о том, что температура реакции и состав катализаторов оказывают существенное влияние на состав мономерных продуктов деполимеризации органосольвенных лигнинов в среде сверхкритических растворителей.

Использование катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия в процессе термопревращения этаноллигнина сосны при температуре 300 °С приводит к увеличению в 3,4-3,6 раза выхода продуктов, выкипающих до 180 °С и увеличению в 1,4-1,7 раза выхода метоксифенолов по сравнению с некаталитическим процессом среди, которых преобладает 4-пропилгваякол.

Повышение температуры приводит к образованию производных фенолов, бензолов и алкилкатехинов, содержание которых зависит от количества Мо в составе NiCuMo/SiO₂ катализатора.

3.3 Каталитическое гидрирование этаноллигнинов древесины в среде этанола

3.3.1 Гидрирование этаноллигнинов пихты и лиственницы в присутствии катализаторов ZrO₂ и Pt/ZrO₂

Системы на основе сульфатированного диоксида циркония являются сильными твердыми кислотами, которые позволяют в мягких условиях проводить различные реакции превращения углеводородов и кислородсодержащих

соединений. Pt/ZrO₂ является типичным бифункциональным катализатором, содержащим кислотные и металлические активные центры [133].

Исследовано влияние сульфатированных катализаторов ZrO₂ и Pt/ZrO₂ на выход и состав продуктов в процессе гидрирования этаноллигнина лиственницы в среде этанола при температурах 250 и 300 °С [158].

В присутствии катализаторов заметно возрастает выход жидких продуктов, образующихся при гидрировании этаноллигнина при температурах 250 и 300 °С (рис. 21). Если в некаталитическом процессе их выход составляет 54,6 мас.% при 250 °С и 62,5 мас.% при 300 °С, то для катализатора ZrO₂ он возрастает до 76,9 мас.% при температуре 250 °С и до 68,5 мас.% при 300 °С. Бифункциональный катализатор Pt/ZrO₂ отличается наиболее высоким выходом жидких продуктов: 86,1 мас.% при 250 °С и 87,8 мас.% при 300 °С.

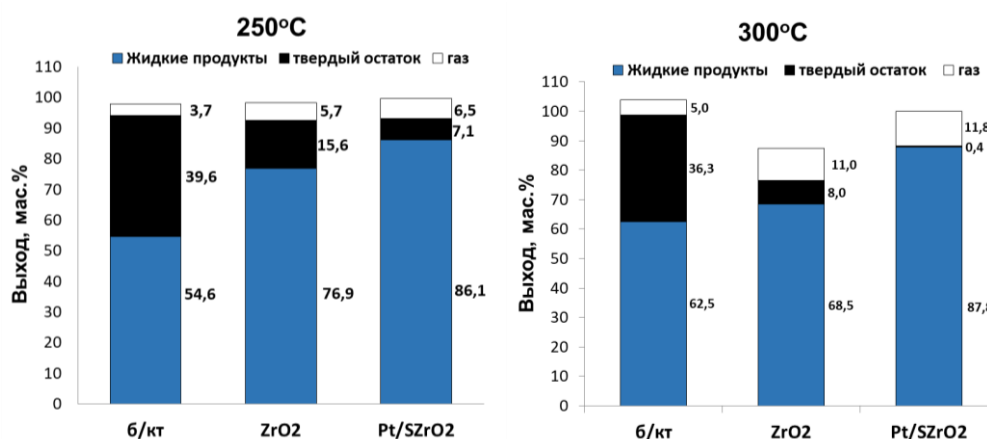


Рисунок 21 - Влияние катализаторов на выход продуктов

гидрирования этаноллигнина лиственницы в среде этанола при 250 и 300 °С

В процессе некаталитического гидрирования этаноллигнина пихты в сверхкритическом этаноле при температуре 250°С выход жидких продуктов составил 75 мас.%, твердого продукта – 14 мас.% (табл.18). В присутствии катализатора Pt/ZrO₂ выход жидких продуктов увеличился до 90 мас.%,

Таблица 18 - Выход продуктов гидрирования этанолигнина пихты в этаноле при 250 °С

Катализатор	Выходы, мас. %		
	жидких продуктов	твердых продуктов	газов
Отсутствует	75,0	14,0	4,7
Pt/ZrO ₂	90,0	0,6	3,3

Применение катализаторов приводит к резкому снижению выходов твердого остатка. Для этанолигнина лиственницы в присутствии катализаторов ZrO₂ его выход уменьшается в 2,5 раза при температуре процесса 250 °С и в 4,5 раза при 300 °С. При температуре 250 °С бифункциональный катализатор Pt/ZrO₂ снижает выход твердого остатка в 5,6 раза по сравнению с некаталитическим процессом. При температуре процесса 300 °С в присутствии этого катализатора этанолигнин практически полностью превращается в жидкие и газообразные продукты. Выход твердого остатка для этанолигнина пихты уменьшился до 0,6 мас. %.

Высокий выход жидких продуктов, вероятно связан с особенностями выделения этанолигнина. Известно, что в процессе выделения органосольвентных лигнинов не происходит образования большого количества новых С-С-связей, затрудняющих процесс деполимеризации [8, 27].

Катализаторы также способствуют увеличению выхода газообразных продуктов (рис.22). Наиболее интенсивное газообразование наблюдается в случае катализатора Pt/ZrO₂ – 6,5 мас. % при 250 °С и 11,8 мас. % при 300 °С.

Газообразные продукты состоят, в основном, из диоксидов углерода и метана. Они образуются при деструкции алифатических структурных фрагментов и заместителей ароматических колец лигнина [30, 90, 159].

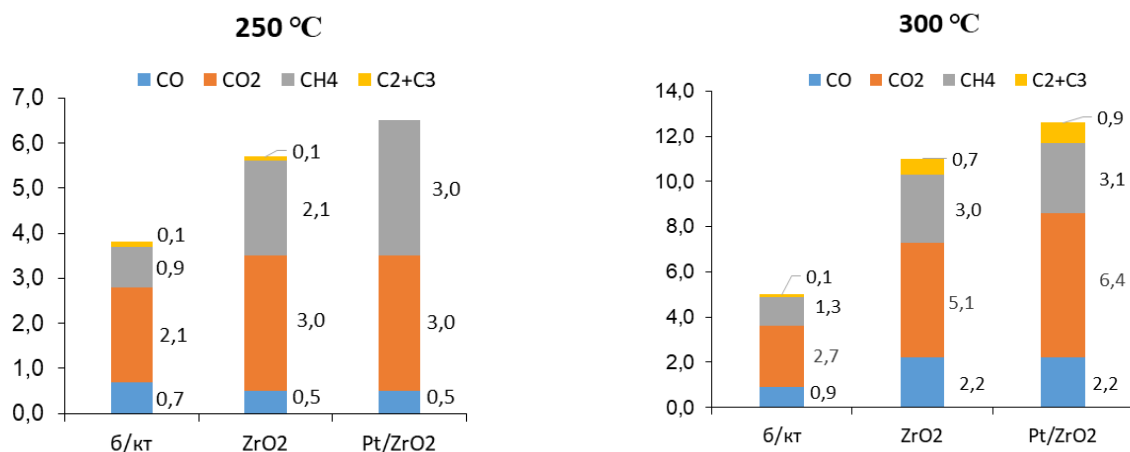


Рисунок 22 - Влияние катализаторов на выход газообразных продуктов гидрирования этанолигнина лиственницы в среде этанола при 250 и 300 °С

Для этанолигнина пихты в присутствии катализатора выход монооксида немного выше, а метана несколько ниже, по сравнению с некаталитическим процессом, при этом катализатор слабо влияет на соотношение CO, CO₂ и CH₄ (рис.23)

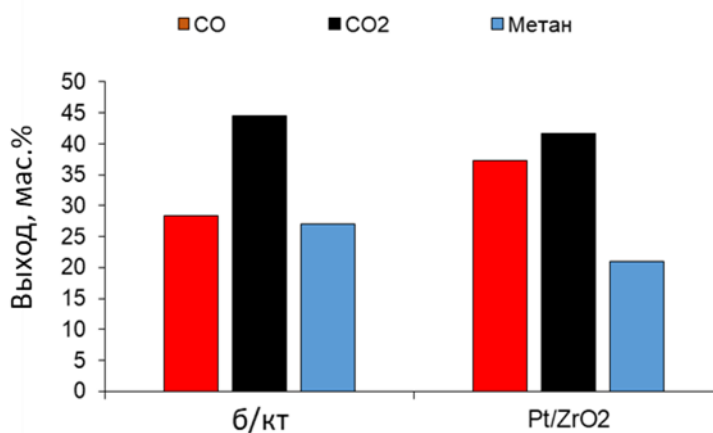


Рисунок 23 –Влияние катализатора на состав газообразных продуктов гидрирования этанолигнина пихты в этаноле при 250°С

По данным элементного анализа, в жидких продуктах некаталитического гидрирования этанолигнина лиственницы атомное отношение O/C ниже, чем в исходном лигнине (рис.24). Для жидких продуктов, полученных каталитическим гидрированием этанолигнина, наблюдается уменьшение атомного отношения как O/C, так и H/C. Причем наиболее существенное снижение O/C наблюдается в жидких продуктах, полученных при температуре 300 °С. Наблюдаемое изменение

этих отношений связывают с протеканием реакций гидрокрекинга и деоксигенации лигнина в присутствии твердых катализаторов [90].

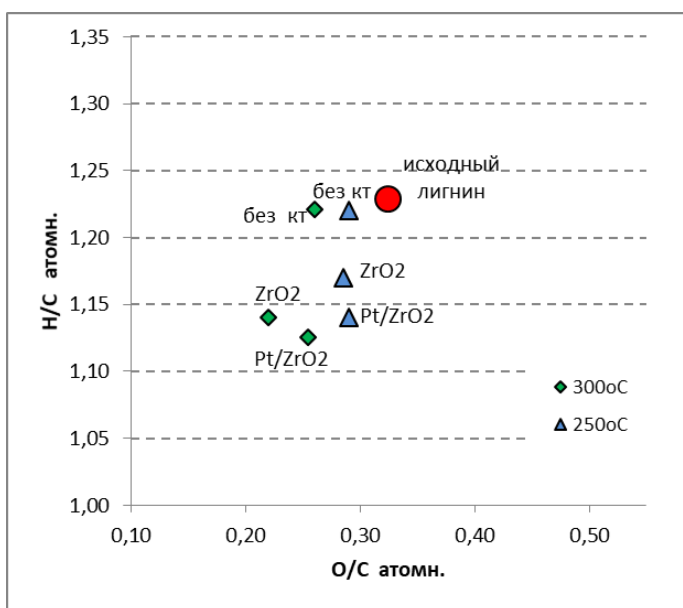


Рисунок 24 - Диаграмма Ван-Кревелена для жидких продуктов, полученных в результате гидрирования этанолигнина лиственницы при 250 и 300 °C

Как следует из полученных результатов бифункциональный катализатор Pt/ZrO₂ существенно увеличивает выход жидких и газообразных продуктов и резко снижает выход твердого остатка в процессе гидрирования этанолигнинов. Выход жидких продуктов в присутствии этого катализатора, содержащего 1 мас.% платины, сопоставим с наблюдаемым для катализаторов с более высоким содержанием металла (5-20 %), но не содержащих кислотных центров и/или при более высокой температуре [51, 90, 100, 159].

Как предполагается, кислотные центры катализатора Pt/ZrO₂ катализируют разрыв эфирных связей лигнина, а металлические центры катализируют стабилизацию промежуточных продуктов водородом, что приводит к увеличению выхода жидких продуктов, по сравнению с катализаторами, содержащими только металлические центры.

3.3.2 Гидрирование этаноллигнина осины в присутствии катализаторов Ru/углерод, Pt/ZrO₂ и NiCuMo/SO₂

Проведено сравнение каталитических свойств бифункциональных катализаторов Ru/углерод, Pt/ZrO₂, NiCuMo/SiO₂, в процессах гидрирования этаноллигнина древесины осины [160]. Изучено их влияние на выход продуктов гидрирования этаноллигнина в среде этанола 250 °С (рис.25)

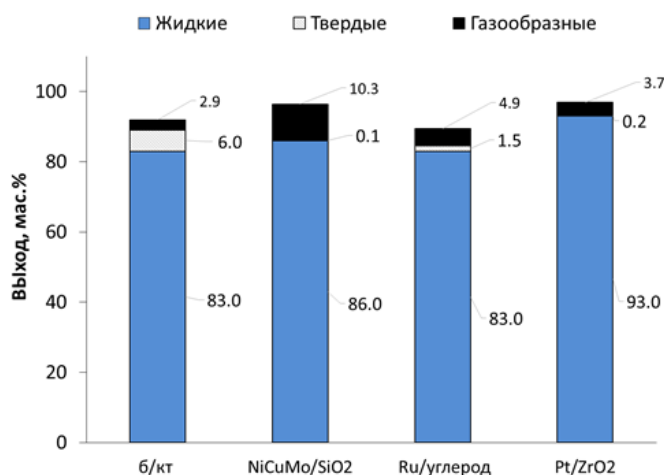


Рисунок 25 - Влияние природы катализатора на выход продуктов гидрирования этаноллигнина осины (250 °С, 9 МПа, 3 ч)

Катализатор Pt/ZrO₂ повышает выход жидких продуктов до 93,0 мас.%, в то время как катализаторы Ru/углерод и NiCuMo/SiO₂ не оказывают существенного влияния на их выход. Все катализаторы снижают выход твердого остатка, который формируется в результате реакции конденсации активных интермедиатов образованных из лигнина [103, 151]. В присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ наблюдалось значительное увеличение выхода газообразных продуктов (рис.26).

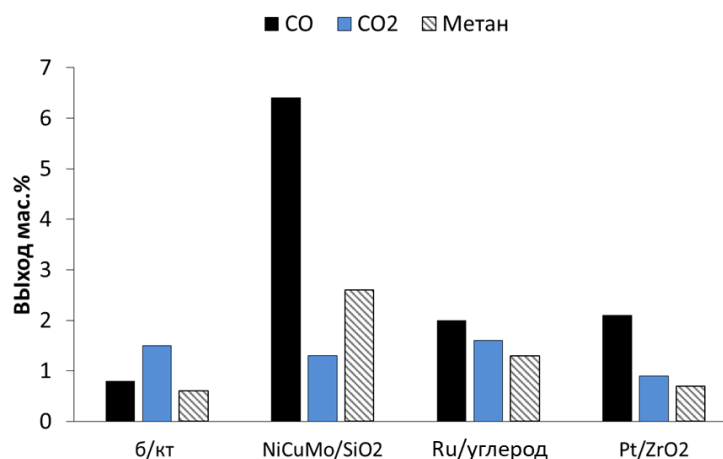


Рисунок 26 - Влияние природы катализаторов на выход газообразных продуктов гидрирования этаноллигнина осины (250 °С, 9 МПа, 3 ч)

Этот катализатор способствует образованию окиси углерода и метана, в то время как двуокись углерода преобладает в газообразных продуктах некаталитического процесса гидрирования. Повышенный выход газообразных продуктов в присутствии бифункционального катализатора можно объяснить следующими причинами. Кислотные центры катализатора усиливают реакции гидролиза сложноэфирных связей в лигнине и последующего декарбонилирования образующихся кислотных групп с выделением CO_2 . Металлические центры катализатора способствуют реакции декарбонилирования кетонов Хибберта, образованных кислотно-катализируемой деполимеризацией лигнина [54], и гидрокрекингом метоксифенолов и фенолов [161, 162] с выделением CO и метана.

Индивидуальные соединения, образующиеся в процессе каталитического гидрирования этаноллигнина осины, были идентифицированы методами ГХ-МС (табл.19). В основном жидкие продукты гидрирования этаноллигнина представлены алкилпроизводными метоксифенолов.

В процессе некаталитического гидрирования этаноллигнина выход фенольных производных составляет 6,1 мас.%. Бифункциональные катализаторы увеличивают выход алкилпроизводных метоксифенолов.

Таблица 19 - Фенольные соединения, образующиеся в процессе гидрирования этаноллигнина осины в присутствии бифункциональных катализаторов (250 °С, 9 МПа, 3 ч)

RT	Мономеры	выход, мас.%*			
		б/кт	NiCuMo/SiO ₂	Ru/углерод	Pt/ZrO ₂
14.19	Фенол	0,2	0,3	0,3	0,3
18.13	Гваякол	0,2	0,2	0,2	0,1
21.74	Метилгваякол	0,3	<0,1	0,1	0,2
24.38	Этилгваякол	0,4	0,5	0,6	0,4
26.45	Сирингол	0,4	0,5	0,4	0,2
26.82	Пропилгваякол	0,8	1,3	1,8	2,4
28.97	Метилсирингол	0,8	0,9	0,3	0,2
30.93	Этилсирингол	0,7	0,9	0,7	0,4
31.22	Гомованилиновый спирт	<0,1	0,6	0,6	0,7
32.88	Пропилсирингол	2,1	2,8	2,5	5,0
34.25	Пропенилсирингол	0,1	0,2	0,2	0,1
35.77	Сиреневый альдегид	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	Суммарный выход	6,1	8,2	7,7	10,0

*-на массу лигнина, %

Жидкие продукты гидрирования этаноллигнина имеют широкий диапазон ММР (рис.27, табл.20).

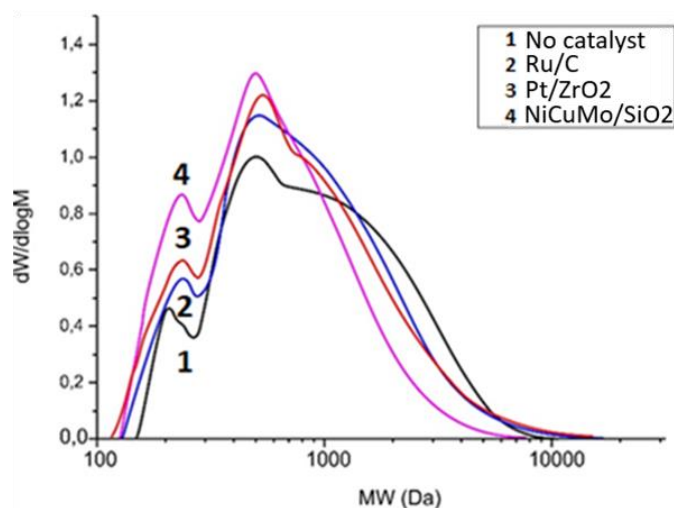


Рисунок 27 - Кривые молекулярно-массового распределения жидких продуктов гидрирования этаноллигнина осины (250 °С, 9 МПа, 3 ч)

Таблица 20 - Молекулярно-массовые характеристики жидких продуктов гидрирования этаноллигнина осины (250 °С, 9 МПа, 3 ч)

Катализатор	Среднечисловая молекулярная масса M_n (Да)	Средневесовая молекулярная масса M_w (Да)	Полидисперсность PD
Без катализатора	647	1301	2,01
NiCuMo/SiO ₂	468	771	1,64
Ru/углерод	636	1147	1,80
Pt/ZrO ₂	567	1112	1,96

Они содержат в основном фрагменты деполимеризации лигнина с ММ от 1000 до 10000 Да и олигомеры (в основном димеры) с ММ 400–600 Да. Низкое содержание мономерных соединений в жидких продуктах гидрирования этаноллигнина может быть объяснено повышенным вкладом реакций конденсации с участием интермедиатов, образующихся при деполимеризации лигнина. Средняя молекулярная масса (M_w) этаноллигнина осины составляет 2230 Да. Для жидких продуктов некаталитического гидрирования этаноллигнина M_w уменьшается до 1301 Да (табл.19). Использование катализатора сдвигают кривую ММР жидких продуктов гидрирования этаноллигнина в более низкомолекулярную область и изменяют ее профиль. Интенсивность пика с ММ ~ 200 Да возрастает в присутствии катализаторов, что свидетельствует об увеличении содержания мономерных соединений в жидких продуктах каталитического гидрирования этаноллигнина.

Таким образом использование бифункциональных катализаторов в процессах гидрирования этаноллигнинов способствует повышению выхода жидких и мономерных продуктов. Катализатор Pt/ZrO₂ позволяет достичь наиболее высоких выходов жидкого продукта (до 90 мас.%). Катализатор NiCuMo/SiO₂ способствует образованию жидких продуктов с наименьшей молекулярной массой.

3.4 Каталитическое гидрирование древесины в среде этанола

С целью комплексной переработки всех компонентов лигноцеллюлозной биомассы применяются методы ее каталитического фракционирования,

основанные на селективном окислении пероксидом водорода [163], кислородом [164], гидрировании [13, 158], терморастворении в сверхкритических флюидах, например, в этаноле [165]. Процессы восстановительного каталитического фракционирования лигноцеллюлозной биомассы обеспечивают деполимеризацию лигнина с образованием жидких углеводородов при сохранении основной части целлюлозы [27, 116].

Спирты и кислоты, которые могут быть получены из возобновляемого сырья, могут служить источником водорода в процессах восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ) биомассы. [166, 167] Природа используемых источников водорода, может влиять на состав продуктов ВКФ.

3.4.1 Превращения компонентов древесины лиственницы в присутствии катализатора Ru/C

Исследование процесса термопревращения древесины лиственницы в среде этанола без катализатора проведено в интервале температур 180-250 °С [168].

Анализ твердого остатка после реакции на содержание основных компонентов древесины (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина) показал, что наиболее эффективно деполимеризуются гемицеллюлозы, при температуре реакции 250 °С их конверсия достигла 87,9 мас.% (рис.28). Самым устойчивым компонентом древесины является целлюлоза. До температуры 200 °С ее конверсия не наблюдалась. При температуре 250 °С ее конверсия составила 21,8 мас.%. Конверсия лигнина при повышении температуры от 180 до 250 °С изменилась не столь существенно (от 34,0 до 39,2 мас.%).

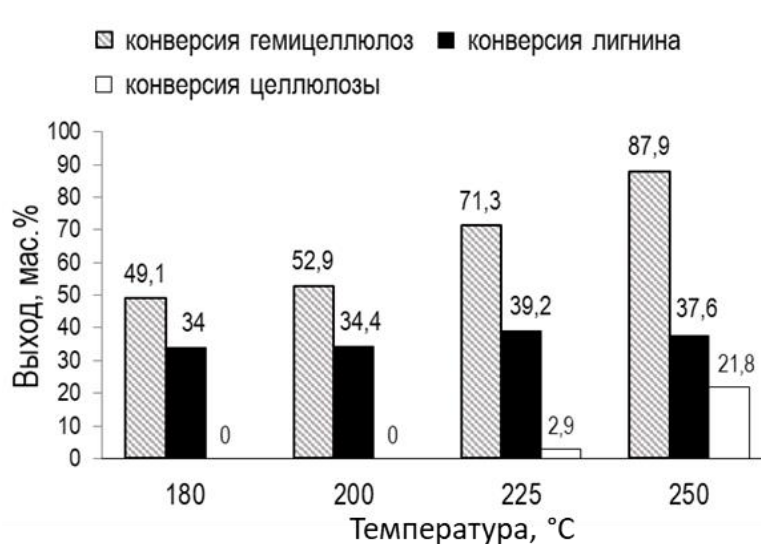


Рисунок 28 - Влияние температуры на конверсию основных компонентов древесины лиственницы в процессе ее термопревращения в этаноле

Основным продуктом, образующимся при термопревращении древесины лиственницы без дополнительного восстановителя во всем интервале исследуемых температур, является твердый остаток (рис. 29). При повышении температуры реакции до 250 °C выход жидких продуктов, экстрагируемых этанолом, увеличился в 2,8 раза, а выход водорастворимых продуктов уменьшился в 8,0 раз, по сравнению с выходом этих продуктов при 180 °C. Для дальнейших исследований была выбрана температура 250 °C при которой обеспечиваются наибольшие выходы жидких продуктов.

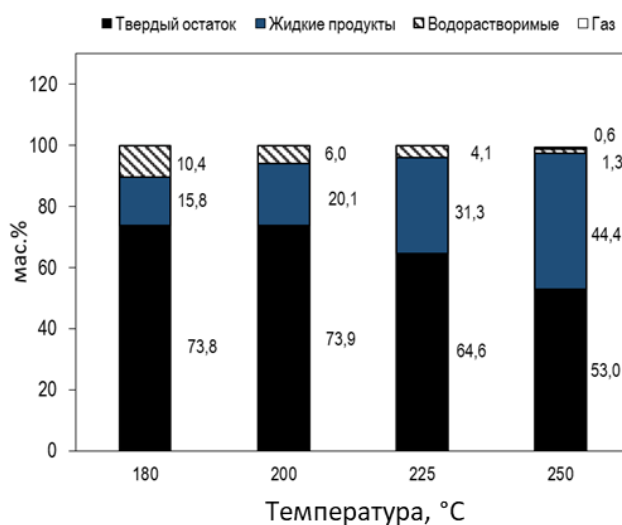


Рисунок 29 - Влияние температуры на выход продуктов в процессе фракционирования древесины лиственницы в этаноле

Использование катализатора 3%Ru/углерод в процессе термопревращения древесины лиственницы при 250 °С привело к увеличению конверсии всех основных компонентов древесины (рис.30). Одновременно возрос выход жидких, водорастворимых, а также газообразных продуктов. Выход твердого остатка снизился на 15 мас.%, по сравнению с экспериментом без катализатора (рис. 31).

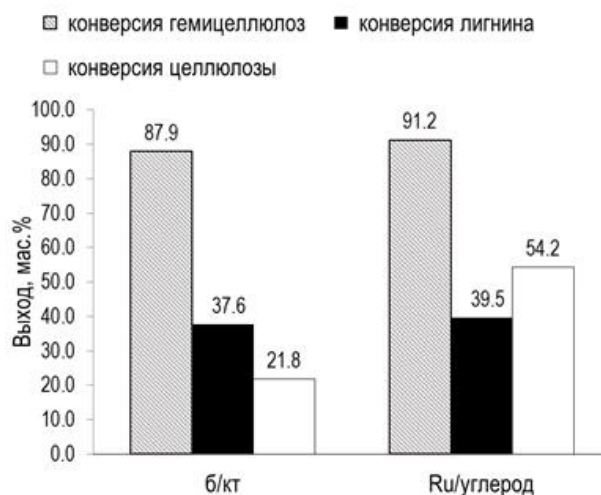


Рисунок 30 - Влияние катализатора на конверсию основных компонентов древесины лиственницы в процессе ее термопревращения в этаноле при 250 °С

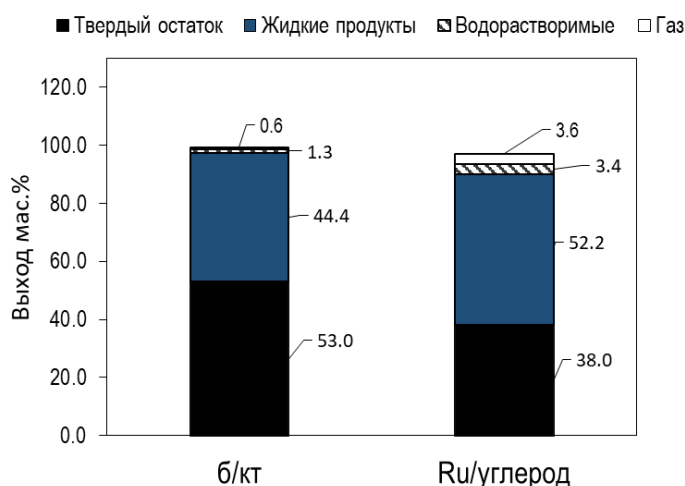


Рисунок 31 - Влияние катализатора на выход продуктов в процессе термопревращения древесины лиственницы в этаноле при 250 °С

Сравнительное исследование состава жидких продуктов термопревращения древесины в этаноле при 250 °С без катализатора и в его присутствии проведено

методом ГХ-МС (рис. 32). Основными этанол-растворимыми продуктами превращения лигнина, являются мономерные метоксифенолы – производные гваякола (метилгваякол, этилгваякол, пропилгваякол и пропенилгваякол) и димеры метоксифенолов. Кроме производных фенолов в составе жидких продуктов присутствуют соединения, образующиеся из полисахаридов древесины: производные фурфурола (фурфуриловый спирт; дифурфуриловый эфир), метиловые эфиры окси- и гидроксикислот (этиловый эфир молочной кислоты, этиловый эфир леволиновой кислоты, спирты и кетоны (1-гидрокси-2-пропанон; 3-гидрокси-2-бутанон; пропиленгликоль; 2,4-диметил-3-пентанол).

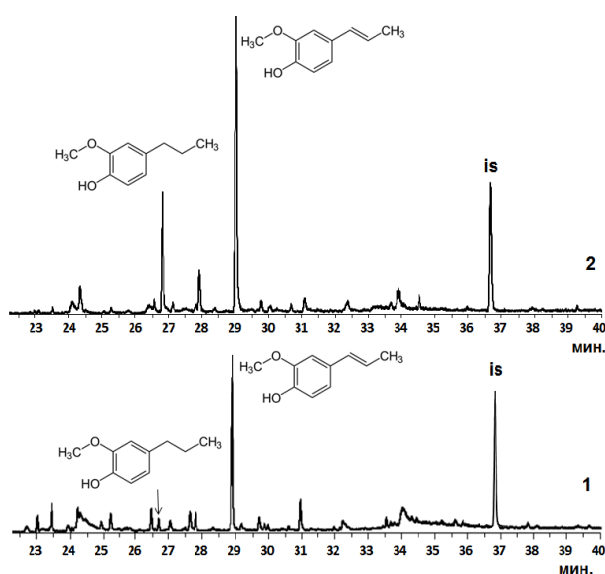


Рисунок 32 - Фрагменты хроматограмм жидких продуктов термопревращения древесины лиственницы при температуре 250°C: 1) без катализатора; 2) в присутствии катализатора 3%Ru/углерод

Применение рутениевого катализатора привело к увеличению содержания метоксифенолов в жидких продуктах более чем в 2 раза (табл. 21) при увеличении содержания пропенилгваякола в 2,6 раза. Относительное содержание димерных продуктов уменьшилось в 4,9 раза. Существенно уменьшилось относительное содержание производных фурфурола, спиртов и кетонов, а также других продуктов превращения полисахаридов, очевидно, в результате увеличения относительного содержания продуктов деполимеризации лигнина. Кроме того, в жидких продуктах наблюдался в качестве основного компонента пропилгваякол (14,7 отн.%), который

присутствовал в следовых количествах в продуктах, полученных в экспериментах без катализатора. Обычно, образование этих веществ с высокой селективностью наблюдается в процессах гидрирования древесины с использованием как молекулярного водорода в качестве восстановителя [13, 27, 118], так и водородно-донорного растворителя [30].

Таблица 21 - Групповой состав жидких продуктов фракционирования древесины лиственницы в этаноле при 250 °С, 3 ч

Соединение	Содержание, отн.%*	
	без катализатора	на катализаторе Ru/углерод
производные фурфурола	12,3	9,9
мономерные метоксифенолы, в т.ч.	36,8	74,1
пропилгваякол	1,7	14,7
пропенилгваякол	14,0	36,4
димеры метоксифенолов	15,6	3,2
метилловые эфиры окси- и гидроксикислот	22,2	10,5
спирты и кетоны	6,5	3,9
продукты превращения углеводов	6,6	0,6
Не идентифицировано	3,1	0,9

*% от суммы площадей всех пиков.

Показано, что гемицеллюлозы древесины лиственницы эффективно растворяются в сверхкритическом этаноле. Их конверсия составила 88-91 мас. %.

Использование катализатора без дополнительного восстановителя приводит к заметному повышению конверсии целлюлозы, за счёт гидролиза полисахарида на его кислотных центрах. Наблюдаемое при этом небольшое увеличение конверсии лигнина, по-видимому, происходит за счет восстановления этанолом интермедиатов на металлических центрах катализатора.

Рутениевый катализатор способствовал увеличению выхода метоксифенолов более чем в 2 раза.

Исследовано влияние используемого донора водорода (этанол, газообразный водород, муравьиная кислота) на выходы и состав продуктов превращения древесины лиственницы. Предварительно проведено исследование возможности превращения муравьиной кислоты в этаноле в газообразные продукты (табл. 22). Известно [169], что каталитическое разложение муравьиной кислоты в

присутствии катализаторов, содержащих металлы платиновой группы протекает по двум маршрутам:



В нашем случае, без катализатора основными газообразными продуктами разложения муравьиной кислоты в этаноле оказались оксиды углерода и бутан. Выход газообразных продуктов был невысоким – 12,8 мас.% от массы исходной муравьиной кислоты.

Таблица 22 - Состав газообразных продуктов разложения муравьиной кислоты без катализатора и в присутствии катализатора Ru/углерод в среде этанола при 250 °С.

Катализатор	Выход газообразных продуктов, мас.%				
	СО	СО ₂	СН ₄	С ₄ Н ₁₀	Сумма
Отсутствует	0,6	9,0	<0,1	3,2	12,8
3%Ru/углерод	40,9	57,1	18,5	<0,1	116,5

В присутствии рутениевого катализатора выход газообразных продуктов резко возрос до 116,5 мас.%. Кроме оксидов углерода (выходы СО и СО₂) в составе газообразных продуктов были обнаружены метан (18,5 мас.%) и, в следовых количествах, этан, этилен и бутан. Выходы водорода и воды в данной работе нами не определялись, но их можно оценить по уравнениям 12 и 13 как эквимолярные выходам СО₂ и СО (2,6 и 26,3 мас.%, соответственно). Таким образом, суммарный выход продуктов каталитического разложения МК, существенно превышает 100 мас.%. Этот факт, а также присутствие в составе продуктов реакции углеводородов, очевидно, свидетельствует о том, что в условиях реакции на катализаторе происходит взаимодействие этанола с МК и последующее разложение образующихся продуктов.

В некаталитических экспериментах фракционирование древесины с водородом в среде этанола приводит к резкому увеличению конверсии целлюлозы, более чем в 2 раза по сравнению с процессом без водорода (рис.33). Конверсия

лигнина увеличиваются менее значительно. В процессе фракционирования с муравьиной кислотой наблюдается существенное увеличение конверсии всех основных компонентов древесины, что, очевидно, вызвано каталитическим действием протонов МК, на кислотный гидролиз полисахаридов и лигнина. В этом эксперименте были получены высокие значения конверсий лигнина (61,4 мас.%) и целлюлозы (69,1 мас.%), что примерно в 1,5 раза выше, чем при гидрировании водородом (рис.33).

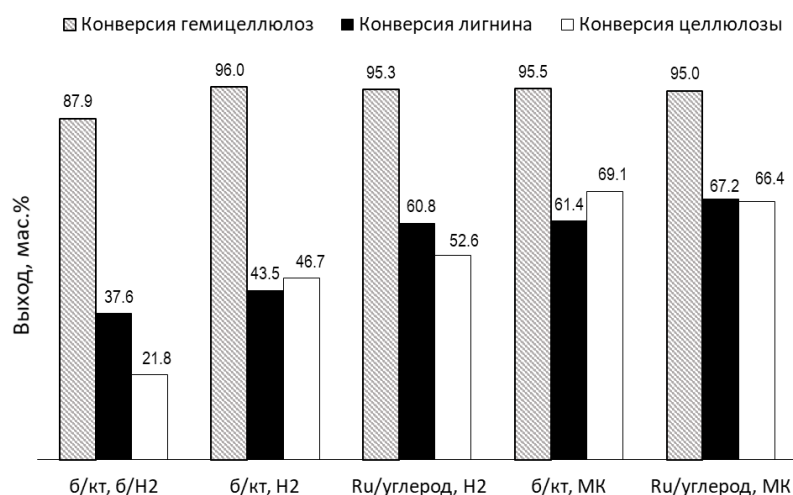


Рисунок 33 - Влияние катализатора Ru/углерод на конверсию основных компонентов древесины лиственницы в процессе её гидрирования с водородом и муравьиной кислотой в этаноле при 250 °С (мас.%)

В процессе фракционирования с водородом в присутствии рутениевого катализатора увеличивается конверсия лигнина (с 43,5 мас.% без катализатора до 60,8 мас.% с катализатором) и целлюлозы в 1,6 раза (до 52,6 мас.%). В процессе гидрирования водородно-донорным агентом (МК), катализатор не оказывает существенного влияния на конверсию гемицеллюлоз, величина которой составила 95 мас.%. Использование катализатора приводит к небольшому увеличению конверсии лигнина с 61,4 до 67,2 мас.% и снижению конверсии целлюлозы с 69,1 до 66,4 мас.% и (рис. 33). Это, очевидно, обусловлено уменьшением концентрации МК в реакционной среде в результате её участия в реакциях гидрирования

первичных продуктов гидролиза компонентов древесины и/или разложения на катализаторе на H_2/CO_2 и H_2O/CO [169].

Основными продуктами восстановительного фракционирования древесины лиственницы являются жидкие продукты – этанол-растворимые вещества. В отсутствие катализатора их выход составил 53,7 мас.% при фракционировании с водородом и 57,7 мас.% с МК (рис. 34). В процессе фракционирования древесины с использованием МК выход газообразных продуктов составил 7,0 мас.%, водорастворимых 5,2 мас.%, что в 2,5 раза выше, чем при фракционировании с газообразным водородом (рис. 34). Это, как обсуждалось выше, обусловлено участием протонов МК в процессах гидролиза полимерных компонентов древесины и разложением МК до газообразных продуктов.

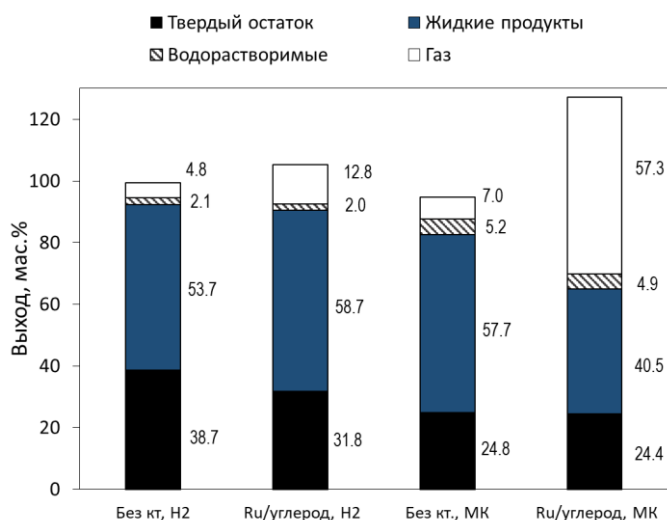


Рисунок 34 – Влияние катализатора Ru/углерод на выход продуктов гидрирования древесины лиственницы в процессе её гидрирования с водородом и муравьиной кислотой в этаноле

Использование рутениевого катализатора в процессе восстановительного фракционирования древесины с газообразным водородом и МК оказывает разнонаправленное влияние на выход жидких продуктов. В процессе фракционирования с водородом выход жидких продуктов увеличился до 58,7 мас.%. В процессе фракционирования с использованием МК выход жидких продуктов уменьшился до 40,5 мас.%. Наиболее существенное влияние способ фракционирования оказывает на выход газообразных продуктов. При

фракционировании с водородом использование катализатора приводит к увеличению их выхода с 4,8 мас.% в отсутствие катализатора до 12,8 мас.% с катализатором. При фракционировании с МК выход газов существенно увеличивается с 7,0 до 57,3 мас.%. По данным ГХ основными компонентами газообразных продуктов при использовании МК являются СО и СО₂. Их содержания составили в экспериментах с МК в присутствии катализатора 1,0 и 48,3 мас.%, соответственно. Это свидетельствует о том, что в присутствии катализатора происходит разложение МК на СО, СО₂, Н₂О и Н₂ [169, 170].

Источником водорода в процессах фракционирования древесины без использования газообразного водорода могут выступать низшие алифатические спирты [103, 144]. Так, в процессе превращения древесины березы в среде метанола, этанола и этиленгликоля при температуре 200 °С, продолжительности 6 часов, давлении аргона 2 атм и в присутствии катализатора Ni/C были получены с высокой селективностью пропиленгликоль и пропилендиол. Использование газообразного водорода в этих процессах практически не влияло на конверсию нативного лигнина. Этот факт позволил авторам [103] сделать вывод о том, что спирты могут выступать источником водорода, что было подтверждено экспериментами с изотопозамещенными спиртами. В нашей работе, очевидно, этанол тоже участвовал в реакциях гидрирования как источник водорода, но время реакции (1 час) было недостаточным для образования большего количества пропилендиола.

Исследован состав жидких продуктов, образующихся при гидрировании молекулярным водородом и МК древесины лиственницы в среде этанола без катализатора и в присутствии катализатора Ru/углерод. По данным ГХ-МС, в составе жидких продуктов гидрирования древесины лиственницы преобладают мономерные метоксифенолы (табл. 23), основными из них являются пропилендиол, пропенилендиол и этилендиол.

Таблица 23 - Групповой состав жидких продуктов восстановительного фракционирования водородом и муравьиной кислотой древесины лиственницы в этаноле.

Вещества	Содержание, отн.%*			
	б/кт, H ₂	Ru/углерод, H ₂	б/кт, МК	Ru/углерод, МК
кетоны	8,2	3,7	2,9	4,4
производные фурфурола	17,7	5,3	19,3	12,8
мономерные метоксифенолы	51,4	73,1	45,7	63,8
этиловые эфиры гидрокси- и оксикислот	14,5	9,8	22,0	11,1
алифатические спирты	1,1	> 0,5	2,8	2,5
продукты превращения сахаров	> 0,5	> 0,5	4,8	1,2

*% от суммы площадей всех пиков.

При гидрировании водородом использование катализатора позволило увеличить суммарный выход метоксифенолов от 51,4 до 73,1 отн.%, а при гидрировании МК от 45,7 до 63,8 отн.%. В процессе гидрирования водородом в присутствии катализатора происходит резкое увеличение содержания пропилгваякола (от 1,0 до 32,5 отн.%), при этом содержание пропенилгваякола не меняется и составляет 15,5 отн.%. При использовании МК вместо водорода увеличивается содержание пропилгваякола от 0,8 до 16,0 отн.% и пропенилгваякола от 12,0 до 33,4 отн.% (рис. 35), одновременно повышается содержание производных фурфурола и эфиров гидрокси- и оксикислот (продуктов превращения полисахаридов). Причем, в присутствии катализатора, содержание производных фурфурола повышается в 2,4 раза. Этот результат, очевидно, обусловлен интенсификацией процессов гидролиза полисахаридов в присутствии муравьиной кислоты и дальнейших кислотно-катализируемых превращений образующихся сахаров (дегидратация до фурфуролов и далее до оксикислот). В присутствии металлических катализаторов возможна восстановительная стабилизация активных промежуточных продуктов превращения фурфуролов как от дальнейшей кислотно-катализируемой дегидратации с образованием оксикислот, так и от полимеризации с образованием гуминов.

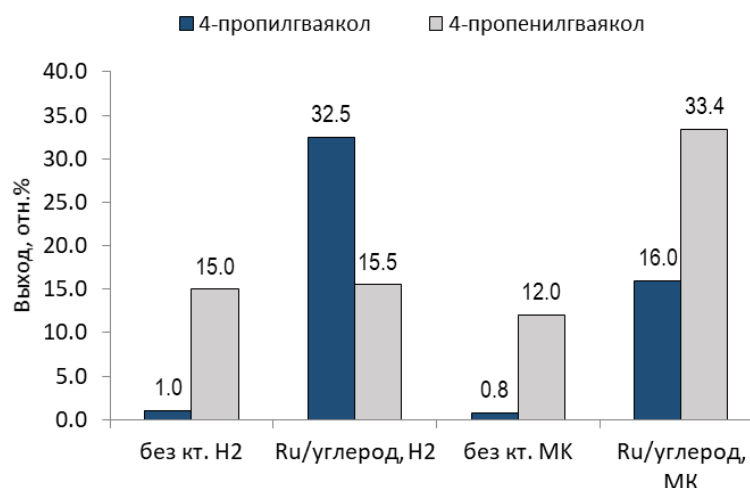


Рисунок 35 – Влияние катализатора Ru/углерод на относительное содержание пропилгваякола и пропенилгваякола в жидких продуктах гидрирования древесины лиственницы с водородом и муравьиной кислотой в этаноле при 250 °С

Полученные результаты показывают, что эффективное восстановительное фракционирование древесины лиственницы может быть осуществлено в среде этанола в присутствии рутениевого катализатора как в присутствии водорода, так и с использованием муравьиной кислоты в качестве донора водорода. Применение бифункционального катализатора Ru на углеродном материале, содержащем кислотные группы, позволяет существенно увеличить относительное содержание алкилгваяколов в составе жидких этанолрастворимых продуктов реакции, и, в особенности, пропилгваякола.

3.4.2 Превращения компонентов древесины осины в присутствии катализаторов Ru/углерод, Pt/ZrO₂ и NiCuMo/SiO₂

С учетом результатов исследования термической деполимеризации древесины лиственницы в среде этанола были выбраны следующие условия каталитического гидрирования древесины осины: температура 250 °С, 3 ч. В этих условиях сравнивались каталитические свойства бифункциональных катализаторов Ru/углерод, Pt/ZrO₂ и NiCuMo/SiO₂ (рис. 36) [171].

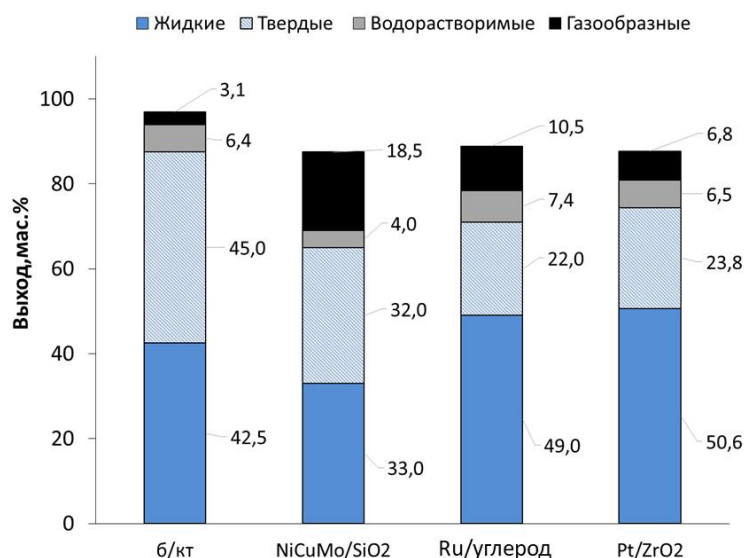


Рисунок 36 – Влияние природы катализаторов на выход продуктов каталитического гидрирования древесины осины (250 °С, 3 ч)

В процессе некаталитического гидрирования при 250 °С, выходы жидких и твердых продуктов составляют 42,5 мас.% и 45,0 мас.% соответственно (рис. 36). Все катализаторы увеличивают выход газообразных продуктов по сравнению с некаталитическим процессом гидрирования. Катализаторы снижают выход твердого продукта, но оказывают незначительное влияние на выход жидких продуктов (рис. 36). Наиболее эффективным является катализатор Ru/углерод, который обеспечивает высокий выход жидких продуктов (49,0 мас.%) и низкий выход твердого остатка (22,0 мас.%). Катализатор Pt/ZrO₂ несколько уступает рутениевому катализатору по эффективности, но превосходит его с точки зрения низкого выхода газообразных продуктов (6,8 мас.% вместо 10,5 мас.%).

Влияние условий гидрирования на выход и состав газообразных продуктов показано на рисунке 37. В составе газообразных продуктов некаталитического гидрирования древесины осины преобладает CO₂. В присутствии катализаторов NiCuMo/SiO₂ и Ru/углерод основным компонентом является CO.

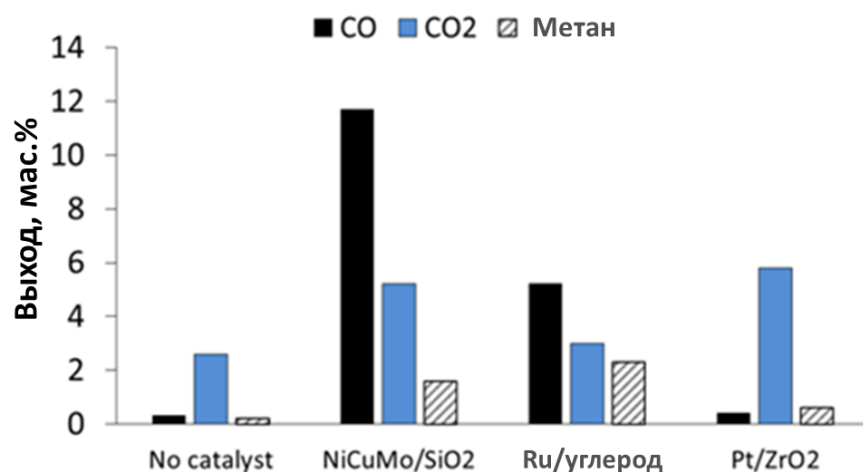


Рисунок 37 – Влияние природы катализаторов на выходы газообразных продуктов каталитического гидрирования древесины осины (250 °С, 3 ч)

Согласно данным химического анализа, твердый остаток некаталитического гидрирования древесины содержит 68,6 мас.% целлюлозы и 28,7 мас.% Лигнина (табл. 23). Катализаторы увеличивают содержание целлюлозы в твердом остатке до 76,8 мас.% (NiCuMo/SiO₂) до 77,3 мас.% (Ru/углерод) и до 82,2 мас.% (Pt/ZrO₂). В то же время содержание лигнина в твердом остатке снижается до минимального значения 15,9 мас.% (табл. 24). В присутствии катализатора Pt/ZrO₂. Содержание гемицеллюлозы в твердом остатке не превышает 2,7 мас.%.

Таблица 24 - Состав твердых продуктов, образующихся в процессе каталитического гидрирования древесины осины (250 °С, 3 ч).

Катализатор	Состав твердых продуктов, мас. %		
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
Без катализатора	68,6	28,7	2,7
NiCuMo/SiO ₂	76,8	20,9	2,3
Ru/углерод	77,3	20,1	2,6
Pt/ZrO ₂	82,2	15,9	1,9

При температуре 250 °С этанол экстрагирует и деполимеризует до олигомерных и мономерных продуктов менее 43% лигнина из древесной биомассы (табл. 25). Конверсия лигнина увеличивается более чем в 2 раза в присутствии катализаторов (табл. 25).

Таблица 25 - Конверсия структурных компонентов древесины осины при каталитическом гидрировании в этаноле (250 °С, 3 ч).

Катализатор	Конверсия структурных компонентов древесины, мас.%		
	Гемицеллюлозы	Лигнин	Целлюлоза
Без катализатора	95,0	43,0	36,7
NiCuMo/SiO ₂	96,9	67,2	46,9
Ru/углерод	97,7	78,4	60,3
Pt/ZrO ₂	98,0	81,5	57,7

Результаты элементного анализа жидких продуктов гидрирования древесины представлены в таблице 26. Катализаторы ускоряют реакции гидродеоксигенации, снижая содержание кислорода в жидких продуктах с 31,6 мас.% (некаталитическое гидрирование) до 27,9 мас.% (Ru/углерод).

Таблица 26 - Элементный состав древесины осины и жидких продуктов, полученных гидрированием древесины осины (250 °С, время 3 ч).

Образец	С, мас.%	Н, мас.%	О, мас.%
Древесина осины	49,9	6,1	44,0
Жидкие продукты			
Без катализатора	61,9	6,5	31,6
NiCuMo/SiO ₂	62,5	6,9	30,7
Ru/углерод	63,9	8,2	27,9
Pt/ZrO ₂	63,3	7,1	29,6
Целлюлоза (расчет)	44,4	6,2	49,4

Отдельные соединения, идентифицированные методом ГХ-МС в жидких продуктах гидрирования древесины осины, приведены в таблице 27.

Таблица 27 - Состав и выход соединений, образующихся в процессе каталитического гидрирования древесины осины в присутствии бифункциональных катализаторов (250 °С, 3 ч).

RT	Соединение	Выход, мас%*			
		б/кт	NiCuMo/SiO ₂	Ru/углерод	Pt/ZrO ₂
14.19	Фенол	1,0	0,5	0,7	1,5
18.13	Гваякол	0,4	0,0	0,0	0,0
21.74	Метилгваякол	0,0	0,2	0,1	0,1
24.38	Этилгваякол	0,6	3,0	1,2	1,0
26.45	Сирингол	2,3	0,5	0,8	0,7
26.82	Пропилгваякол	0,4	2,8	15,6	16,7
27.92	Пропенилгваякол	1,0	0,1	0,2	0,3

28.97	Метилсирингол	0,0	0,5	0,0	0,0
30.93	Этилсирингол	0,8	4,9	2,5	2,2
32.89	Пропилсирингол	0,8	8,4	25,6	24,5
33.86	Сиреневый альдегид	1,0	5,4	2,7	2,7
34.98	Пропенилгваякол	2,2	0,0	0,5	0,7
Суммарный выход, мас.%		10,5	26,3	49,9	50,4

*-на массу лигнина, %

Было обнаружено, что в жидких продуктах преобладают алкильные производные метоксифенолов. При некаталитическом гидрировании их общий выход не превышает 10,5 мас.%. Бифункциональные катализаторы значительно увеличивают общий выход алкильных производных метоксифенолов, который достигает 49,9–50,4% от массы лигнина в древесине в присутствии катализаторов Ru/углерод и Pt/ZrO₂. Основными мономерными соединениями в жидких продуктах являются пропилсирингол и пропилгваякол. Выход пропилсирингола достигает 24,5% и 25,6% на массу лигнина для катализаторов Pt/ZrO₂ и Ru/углерод соответственно. В присутствии этих катализаторов выход пропилгваякола достигает 15,6–16,7% на массу лигнина.

Наименьший выход монофенолов в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ объясняется его пониженной гидрирующей активностью [172] по сравнению с катализаторами Ru/углерод и Pt/ZrO₂.

Высокий выход производных сирингола и гваякола указывает на то, что бифункциональные катализаторы ускоряют расщепление связей β-O-4 в лигнине и способствуют реакциям разрыва C-C, а также гидрирования C = C связей [13, 110, 173].

Методом ГПХ изучено влияние природы катализатора на молекулярно-массовое распределение (ММР) жидких продуктов гидрирования древесины осины. Все бифункциональные катализаторы сдвигают ММР жидких продуктов в область более низкой молекулярной массы (рис. 38, табл. 28).

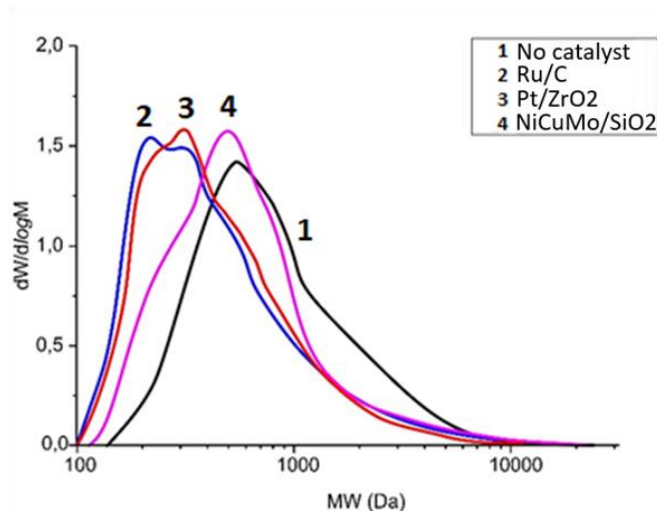


Рисунок 38 - Кривые молекулярно-массового распределения жидких продуктов гидрирования древесины осины (250 ° C, 3 ч.)

Таблица 28 - Молекулярно-массовые характеристики жидких продуктов гидрирования древесины осины (250 ° C, 3 ч)

Катализатор	Среднечисловая молекулярная масса Mn (Да)	Средневесовая молекулярная масса Mw (Да)	Полидисперсность PD
Отсутствует	643	1155	1,80
NiCuMo/SiO ₂	572	906	1,58
Ru/углерод	398	731	1,84
Pt/ZrO ₂	376	727	1,93

Наиболее значительный сдвиг наблюдается для катализатора Ru/углерод и наименьший - для катализатора NiCuMo/SiO₂. Все катализаторы изменяют профиль кривой MMD. При использовании катализатора NiCuMo/SiO₂ область выше 1000 Да практически исчезает, а интенсивность пика с ММ 400–600 Да увеличивается. Катализаторы Pt/ZrO₂ и Ru/углерод увеличивают содержание мономерных соединений в жидких продуктах и снижают содержание олигомеров с ММ 400–600 Да.

Таким образом, используемые бифункциональные катализаторы не только увеличивают конверсию лигнина древесины осины, но и повышают выход мономерных соединений в жидких продуктах.

3.5 Фракционирование биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу

Среди лиственных пород деревьев, произрастающих в Российской Федерации, наиболее распространена береза, в древесине которой содержится до 30 мас.% гемицеллюлоз.

Гемицеллюлозы представляют собой аморфные разветвленные гетерополимеры, состоящие из C_5 и C_6 - моносахаридов и уроновых кислот. Наиболее распространенным видом гемицеллюлоз в лиственной древесине и в не древесных растениях является ксилан [174]. Лигнин образует фенилгликозидные связи с полисахаридами древесины с формированием т.н. лигноуглеводного комплекса [175]. Наличие химических связей между лигнином и гемицеллюлозами существенно влияет на реакционную способность древесины в процессах ее химических превращений [21]. Предварительные химические обработки древесины (кислотная, щелочная) нарушают исходную структуру лигноуглеводного комплекса. Предварительная обработка кислотой избирательно гидролизует гемицеллюлозы в лигноцеллюлозной биомассе [176] и может приводить к значительным изменениям в ее структуре [177]. Щелочная обработка древесины позволяет осуществлять ее эффективную делигнификацию в мягких условиях [178].

Предложен новый вариант фракционирования биомассы березы с высоким содержанием гемицеллюлоз, основанный на интеграции процессов удаления гемицеллюлоз и последующего каталитического гидрирования лигноцеллюлозы [179].

Использовали два метода удаления гемицеллюлоз из древесины березы – кислотный гидролиз до моносахаридов и щелочная экстракция в виде ксилана.

Методами химического анализа установлено, что предварительные щелочные и кислотные обработки приводят к удалению значительной части гемицеллюлоз из древесины березы и приводят к повышению доли целлюлозы (до

63,6 – 64,2 мас.%) и лигнина (до 28,2 – 30,2 мас.%) в обработанной древесине (табл. 29).

Таблица 29 - Химический анализ обработанной и необработанной древесины березы

Условия обработки древесины	*Выход мас.%	*Химический состав, мас.%		
		Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
Исходная	-	47,3	19,0	28,5
Щелочная обработка	74,3	64,2	28,2	7,6
Кислотная обработка 2,5 ч	86,7	63,4	29,7	7,0
Кислотная обработка 5 ч	70,0	63,6	30,2	6,2

*-от абсолютно сухой древесины

Проведено сопоставление выхода и состава жидких, твердых и газообразных продуктов некаталитического и каталитического гидрирования исходной древесины березы и образцов древесины, из которых удалена значительная часть гемицеллюлоз, в среде этанола при температуре 225 °С и рабочем давлении 10 МПа (табл. 30).

Таблица 30 - Выход продуктов гидрирования образцов исходной и обработанной древесины березы в среде этанола при 225 °С: а-исходная древесина, б- после щелочной обработки, с-после кислотной обработки

Условия гидрирования	Выход, мас. %*		
	Жидких продуктов	Твердого продукта	Газов
*б/кг ^а	50,0	33,0	10,5
**б/кг ^б	48,0	44,5	9,8
**б/кг ^с	42,0	58,0	5,6
*Ru/углерод ^а	49,0	29,0	16,0
**Ru/углерод ^б	52,0	41,6	8,4
**Ru/углерод ^с	47,5	49,0	3,5

* - от абс. сух. исходной древесины; ** от обработанной абс. сухой древесины.

В процессе некаталитического гидрирования древесины березы, выход жидких продуктов составил 50,0 мас.%, твердого продукта – 33,0 мас.%, газов – 10,5 мас.%. При гидрировании древесины, из которой удален ксилан путем щелочной обработки, выход твердых продуктов возрастает до 44,5, а выход жидких и газообразных продуктов снижается до 48 и 9,8 мас.% соответственно. Удаление гемицеллюлоз путем гидролиза снижает выход жидких и газообразных продуктов

(до 42,0 и 5,6 мас.%, соответственно) и увеличивает выход твердых (до 58,0 мас.%) по сравнению с гидрированием исходной древесины.

Обнаружено, что рутениевый катализатор по-разному влияет на выход жидких, твердых и газообразных продуктов гидрирования образцов исходной и подвергнутых щелочной и кислотной переработке древесины березы (табл.30).

При гидрировании сходной древесины березы рутениевый катализатор увеличивает выход газообразных продуктов (до 16,0 мас.%), снижает выход твердых продуктов (до 29,0 мас.%) и практически не влияет на выход жидких продуктов (табл. 30).

В процессе гидрирования образцов древесины, подвергнутых обработке, катализатор в меньшей степени влияет на выход газообразных продуктов по сравнению с необработанной древесиной.

Более заметное влияние катализатора Ru/углерод наблюдается на выход жидких и твердого продукт. По сравнению с некаталитическим процессом катализатор повышает выход жидких продуктов с 48,0 до 52,0 мас.% для древесины после щелочной обработки и с 42,0 до 47,5 мас.% для древесины после кислотной обработки. Выход твердого продукта снижается с 44,5 до 41,6 мас.% для древесины после щелочной обработки и с 58,0 до 49,0 мас.% для древесины после обработки кислотой (табл. 30).

Известно, что повышение выхода жидких продуктов в процессах каталитического гидрирования лигноцеллюлозной биомассы происходит в результате интенсификации реакции деполимеризации нативного лигнина в присутствии бифункциональных катализаторов, способствующих разрыву эфирных и С-С связей с участием кислотных центров [87]. Металлические центры катализаторов способствуют стабилизации в присутствии водорода низкомолекулярных продуктов деполимеризации лигнина [116], что приводит к увеличению выхода жидких продуктов и уменьшению выхода твердого остатка.

Данные об элементном составе жидких продуктов гидрирования исходной и обработанной древесины березы приведены в таблице 30.

Таблица 31 - Элементный состав жидких продуктов гидрирования образцов древесины березы: а-исходной, б - после щелочной обработки, с-после кислотной обработки

Условия гидрирования	С, мас.%	Н, мас.%	О, мас.%
б/кт ^а	59,2	8,3	32,5
б/кт ^б	60,3	6,9	32,8
б/кт ^с	61,1	8,2	30,7
Ru/углерод ^а	60,8	8,8	30,4
Ru/углерод ^б	62,9	7,3	29,8
Ru/углерод ^с	68,0	8,5	23,5
Исходная древесина	49,9	6,1	44,0

Жидкие продукты некаталитического и каталитического гидрирования образцов исходной и предобработанной древесины содержат больше углерода и водорода и меньше кислорода, чем полученные при гидрировании исходной древесины. В наибольшей степени снижается содержание кислорода в жидких продуктах каталитического гидрирования образца древесины, подвергнутого кислотной обработке. Таким образом, бифункциональный рутениевый катализатор, а также щелочные и кислотные обработки древесины интенсифицируют реакции гидродеоксигенации образующихся жидких продуктов.

С использованием метода гель-проникающей хроматографии (табл. 32). установлено, что жидкие продукты некаталитического гидрирования исходной древесины березы имеют среднемассовую молекулярную массу 1588 Да и полидисперсность 2,275.

Таблица 32 - Молекулярно-массовые характеристики жидких продуктов гидрирования образцов древесины березы: а-исходная древесина, б - после щелочной обработки, с-после кислотной обработки

Условия гидрирования	Среднечисловая молекулярная масса Mn(Da)	Средневесовая молекулярная масса Mw(Da)	Полидисперсность PD
б/кТ ^а	698	1588	2,275
б/кТ ^б	573	1508	2,632
б/кТ ^с	701	1481	1,481
Ru/углерод ^а	374	524	1,401
Ru/углерод ^б	401	668	1,666
Ru/углерод ^с	390	664	1,703

Предварительная щелочная обработка древесины снижает среднюю молекулярную массу жидких продуктов некаталитического гидрирования до 1508 Да и повышает их полидисперсность до 2,632 по сравнению с жидкими продуктами гидрирования исходной древесины (1588 Да и 2,275, соответственно) при сохранении достаточно широкого диапазона ММ (выше 1000 Да). Предварительная кислотная обработка древесины наиболее существенно снижает ММ жидких продуктов некаталитического гидрирования (до 1481 Да) и полидисперсность (до 1,481).

Рутениевый катализатор смещает кривую молекулярно-массового распределения жидких продуктов гидрирования образцов как исходной, так и подвергнутой щелочной и кислотной обработкам древесины в область меньших молекулярных масс (до 524-668 Да), а также снижает их полидисперсность до 1,401-1,703 (табл.32).

На кривых ММР жидких продуктов каталитического гидрирования древесины березы увеличивается интенсивность пиков при ~178 Да и ~290 Да (для исходной древесины), ~285 Да (обработанной щелочью) и ~275 Да (обработанной кислотой), которые соответствуют мономерным соединениям (рис. 39).

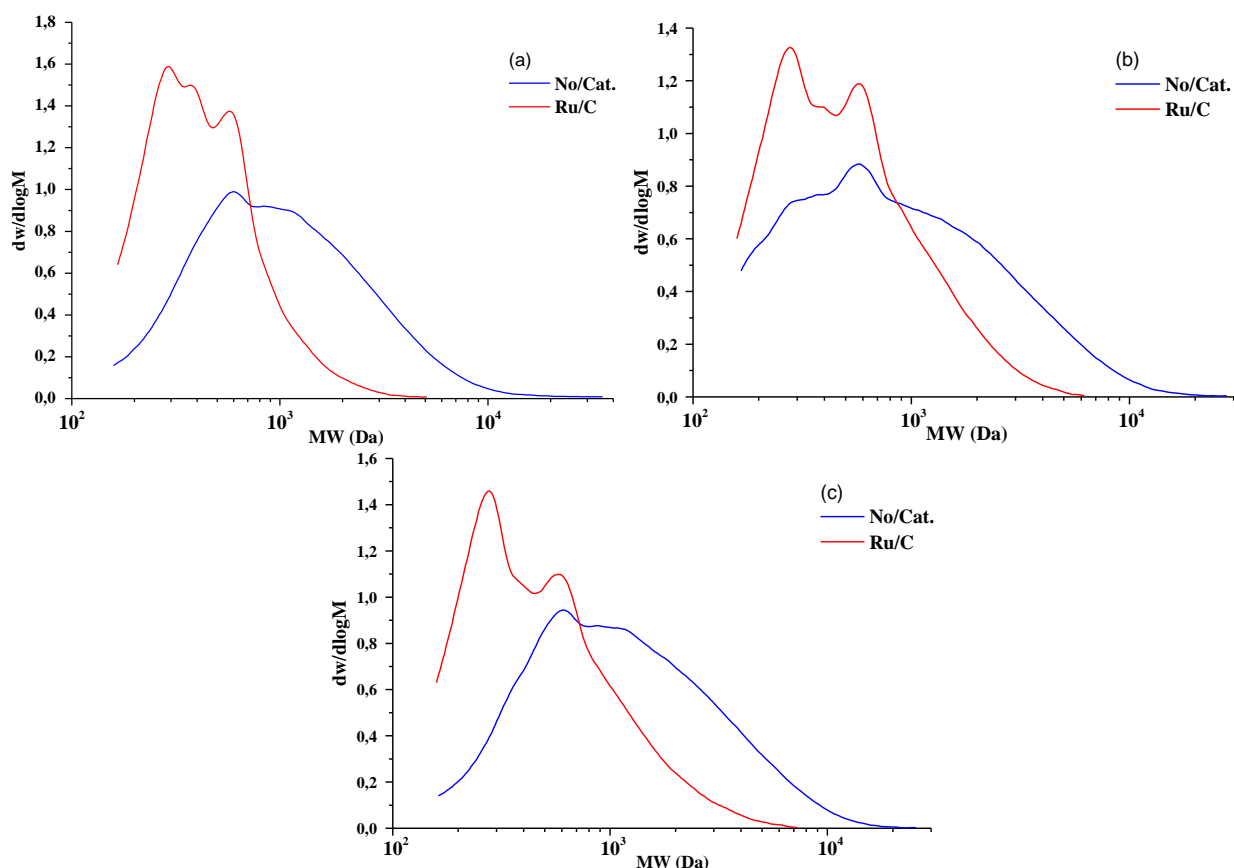


Рисунок 39 - Кривые молекулярно-массового распределения жидких продуктов гидрирования образцов древесины березы: а- исходная древесина, б- после щелочной обработки, с- после кислотной обработки

В целом, жидкие продукты гидрирования образцов древесины березы, подвергнутые щелочной и кислотной обработкам имеют более широкий диапазон молекулярно-массового распределения, чем полученные при гидрировании исходной древесины березы.

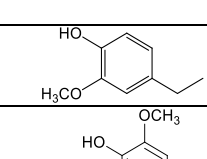
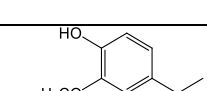
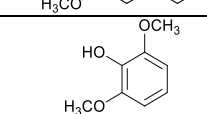
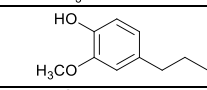
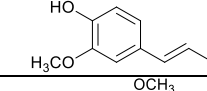
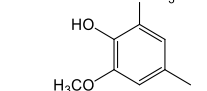
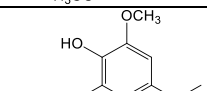
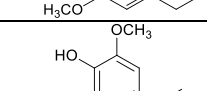
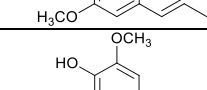
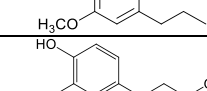
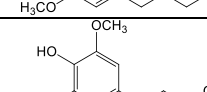
По данным ГХ-МС жидкие продукты гидрирования древесины представлены, в основном, производными метоксифенолов, образующимися в результате деполимеризации лигнина, а продукты конверсии полисахаридов присутствуют в небольшом количестве.

Состав фенольной части жидких продуктов гидрирования образцов древесины березы приведен в таблице 33. В жидких продуктах некаталитического гидрирования исходной и подвергнутой кислотной обработке древесины березы суммарное содержание метоксифенолов составляет 5,0-5,1 % относительно массы

лигнина. Щелочная обработка древесины позволяет повысить их содержание до 12,09 мас. %.

В составе фенольных соединений, образующихся при некаталитическом гидрировании исходной древесины березы в наиболее заметном количестве присутствует 4-пропилсирингол (3,2 мас. %), древесины, подвергнутой щелочной обработке – сирингол (4,7 мас. %), 4-пропилсирингол (2,6 мас. %), 4-пропенилсирингол (1,5 мас. %), 4-этилсирингол (1,2 мас. %), и древесины после кислотной обработки - 4-пропенилсирингол (3,0 мас. %).

Таблица 33 - Состав и содержание фенольных соединений в жидких продуктах гидрирования образцов древесины березы: а – исходная древесина, б- после щелочной обработки, с- после кислотной обработки

RT	Соединение		Содержание, мас. %*					
			б/кт ^а	б/кт ^б	б/кт ^с	Ru/угл ерод ^а	Ru/угле род ^б	Ru/угле род ^с
24,39	4-этилгваякол		0,05	0,26	0,03	0,2	0,42	0,24
26,53	Сирингол		отс.	4,65	0,43	0,7	0,58	0,37
26,84	4-пропилгваякол		0,02	0,27	0,05	2,6	1,65	2,07
27,93	4-пропенилгваякол		0,31	0,67	0,77	0,2	0,02	0,36
28,97	4-метилсирингол		0,04	0,35	0,15	0,2	0,04	0,29
30,92	4-этилсирингол		0,11	1,16	0,2	1,4	1,33	0,93
32,72	4-пропенилсирингол		1,32	1,5	2,97	0,6	отс.	0,27
32,88	4-пропилсирингол		3,18	2,58	0,54	9,8	8,64	7,55
33,92	4-пропанолгваякол		отс.	отс.	отс.	отс.	2,07	отс.
39,17	4-пропанолсирингол		отс.	0,65	отс.	4,1	9,71	3,54
суммарное содержание алкилфенолов			5,03	12,09	5,14	19,8	24,46	15,62
остальные метоксифенолы			0,68	1,94	0,8	0,28	0,41	0,48

** - На массу лигнина в древесине

Рутениевый катализатор существенно (до 2-х раз) увеличивает суммарное содержание метоксифенолов в жидких продуктах (табл. 32). Максимальное суммарное содержание метоксифенолов (24,46 мас.%) наблюдается в жидких продуктах каталитического гидрирования древесины березы, подвергнутой щелочной обработке.

Катализатор также оказывает заметное влияние на состав образующихся фенольных соединений, увеличивая содержание в жидких продуктах гидрирования исходной и обработанной древесины березы 4-пропилсирингола (до 9,8 – 7,6 мас.%), 4-пропанолсирингола (до 9,7 – 3,5 мас.%), 4-пропилгваякола (до 2,6-1,7 мас.%) и уменьшая содержание сирингола и 4-пропенилсирингола (табл.32).

Повышение выхода фенольных мономеров в присутствии бифункционального рутениевого катализатора можно объяснить тем, что образующиеся С3 – кетоны [180], которые в условиях гидрирования могут подвергаться реакциям конденсации [27, 123] гидрируются водородом на металлических центрах катализатора с образованием, в зависимости от природы используемого катализатора и условий реакции, в следующие соединения: 4-пропилсирингол, 4-пропилгваякол, 4-пропанолсирингол, 4-пропанолгваякол (рис.40).

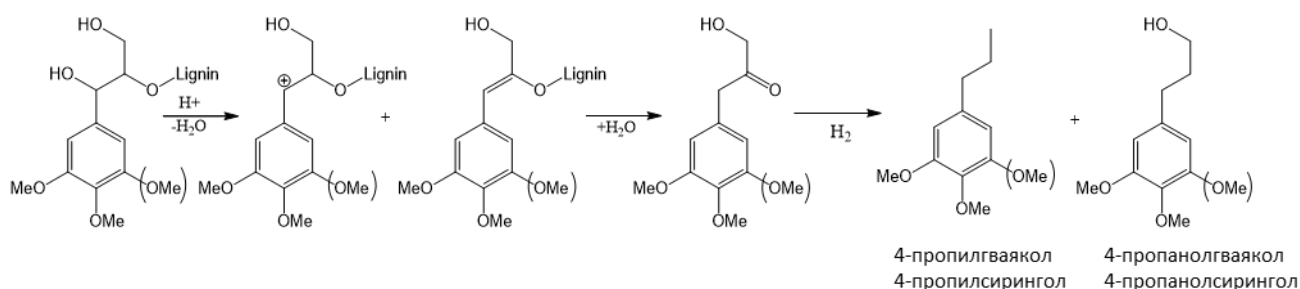


Рисунок 40 - Схема кислотного гидролиза лигнина протекающего через расщепление β-O-4-связей и гидрирование промежуточных соединений в присутствии Ru-содержащих катализаторов [123]

Образование 4-пропанолсирингола может является результатом гидрирования С = С связи монолигнола, образующегося в результате гидрогенолиза связи β-O-4. Дальнейшая его дегидратация до 4-пропенилсирингола

и последующее гидрирование приводят к образованию 4-пропилсирингола (рис.41) [123, 181].

Известно, что использование рутений-содержащего катализатора приводит к образованию преимущественно пропил-замещенных фенольных соединений [110, 182]. Однако, увеличение содержания 4-пропанолсирингола в жидких продуктах гидрирования древесины березы подвергнутой щелочной предобработке, также можно объяснить тем, что после удаления ксилана облегчается разрыв β -O-4 связей лигнина с образованием синапилового спирта, который в дальнейшем гидрируется до 4-пропанолсирингола (рис.41).

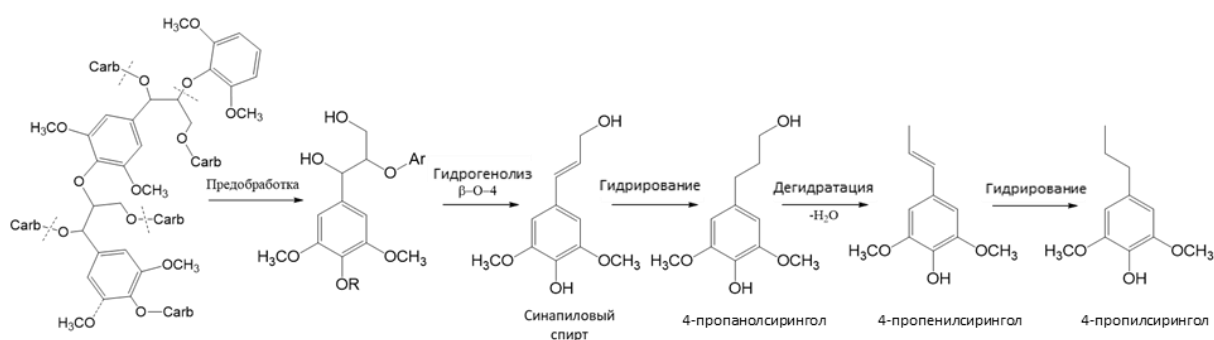


Рисунок 41 - Схема образования 4-пропилсирингола через расщепление β -O-4-связей, последующего гидрирования и дегидратации синапилового спирта

Как следует из приведенных в таблице 32 данных, кислотная обработка древесины снижает содержание мономерных фенольных соединений в жидких продуктах гидрирования древесины. Вероятно, в процессе кислотного гидролиза древесины протекают реакции конденсации лигнина, снижающие содержание в нем β -O-4 связей, что приводит к уменьшению выхода мономеров при его гидрировании. В отличие от этого, щелочная обработка древесины в мягких условиях позволяет сохранить значительную часть β -O-4 связей в лигнине [183, 184]. Предварительная щелочная обработка древесины, удаляя ксилан, облегчает деполимеризацию связанного с ним лигнина в процессе гидрирования и способствует увеличению выхода мономерных метоксифенолов.

Изучено влияние продолжительности кислотной обработки древесины березы на выход и состав мономерных метоксифенолов при каталитическом гидрировании (рис. 42). Обнаружено, что общий выход метоксифенолов снижается

с ростом продолжительности кислотной обработки древесины с 2,5 до 5 часов. Кроме того, при продолжительности обработки 2,5 часа полностью отсутствует 4-пропанолсирингол и достигается максимальный выход 4-пропилсирингола. (рис. 42).

Вероятно, с ростом продолжительности кислотной обработки древесины березы усиливаются процессы конденсации, уменьшающие число реакционных β -О-4 связей в лигнине, что приводит к снижению выхода мономерных метоксифенолов при ее гидрировании.

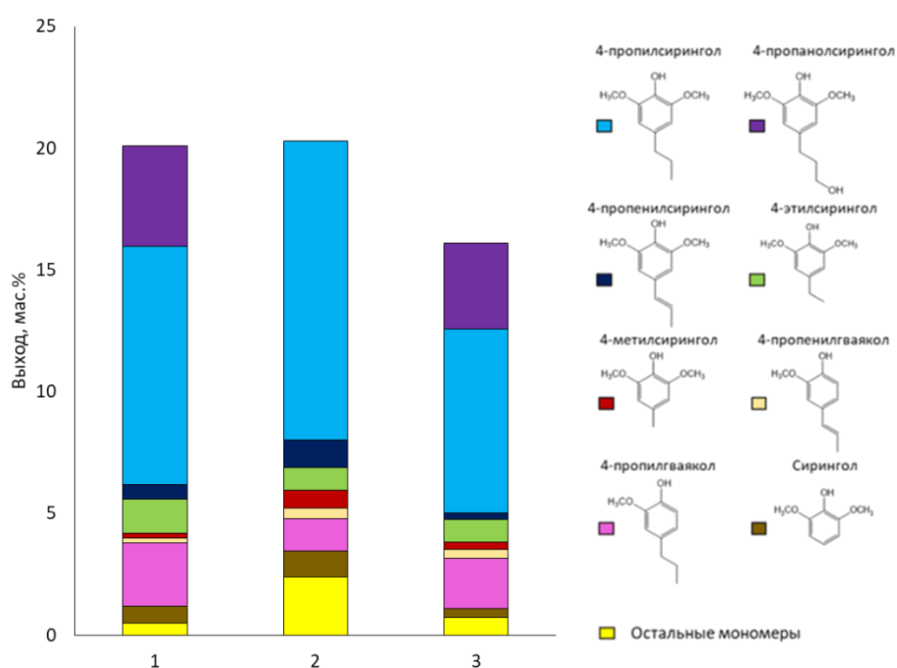


Рисунок 42 - Влияние продолжительности кислотной обработки древесины березы на содержание фенольных соединений в жидких продуктах ее гидрирования в присутствии рутениевого катализатора Ru/углерод 1- исходная древесина, 2-кислотная обработка 2,5 ч, 3-кислотная обработка 5 ч

При гидрировании исходной и обработанной древесины березы, наряду с деполимеризацией лигнина, протекают реакции превращения древесных полисахаридов. Продукты, образующиеся их полисахаридов представлены, в основном, производными фурана, эфирами, спиртами, кетонами, моносахаридами.

Однако суммарный выход данных соединений существенно ниже, чем метоксифенолов и не превышает нескольких процентов.

По данным химического анализа, твердый продукт некаталитического гидрирования древесины березы содержит 71,8 мас.% целлюлозы, лигнина 18,8 мас.% и 9,4 мас.% гемицеллюлоз. В твердом продукте каталитического гидрирования древесины содержание целлюлозы возрастает до 87 мас. %, а лигнина и гемицеллюлоз снижается до 7,8 и 5,2 мас.%, соответственно (табл. 34).

Таблица 34 - Химический состав твердых продуктов гидрирования образцов исходной и обработанной древесины березы: а – исходная древесина, б- после щелочной обработки, с- после кислотной обработки

Условия гидрирования	Состав твердого продукта, мас.%		
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
б/кт ^а	71,8	18,8	9,4
б/кт ^б	78,7	14,2	7,1
б/кт ^с	84,4	12,7	2,9
Ру/углерод ^а	87,0	7,8	5,2
Ру/углерод ^б	94,7	5,3	1,4
Ру/углерод ^с	95,0	3,8	1,2

Щелочная и кислотная обработки древесины березы повышают содержание целлюлозы в твердых продуктах некаталитического гидрирования древесины до 78,7 – 84,4 мас. % и снижают содержание лигнина и гемицеллюлоз, соответственно, до 14,2 -12,7 мас. % и 7,1 – 2,9 мас. % (табл. 33).

В твердых продуктах каталитического гидрирования, предварительно обработанной древесины березы содержание лигнина снижается до 5,3 – 3,8 мас. %, гемицеллюлоз до 1,4 – 1,2 мас. %, а содержание целлюлозы достигает 95 мас.% (табл.34). Таким образом, предварительная щелочная или кислотная обработки древесины березы позволяют получить твердый продукт с высоким содержанием целлюлозы при каталитическом гидрировании обработанной древесины в среде этанола при 225 °С.

Дифрактограммы образцов исходной и обработанной древесины березы и твердых продуктов их гидрирования приведены на рисунке 43.

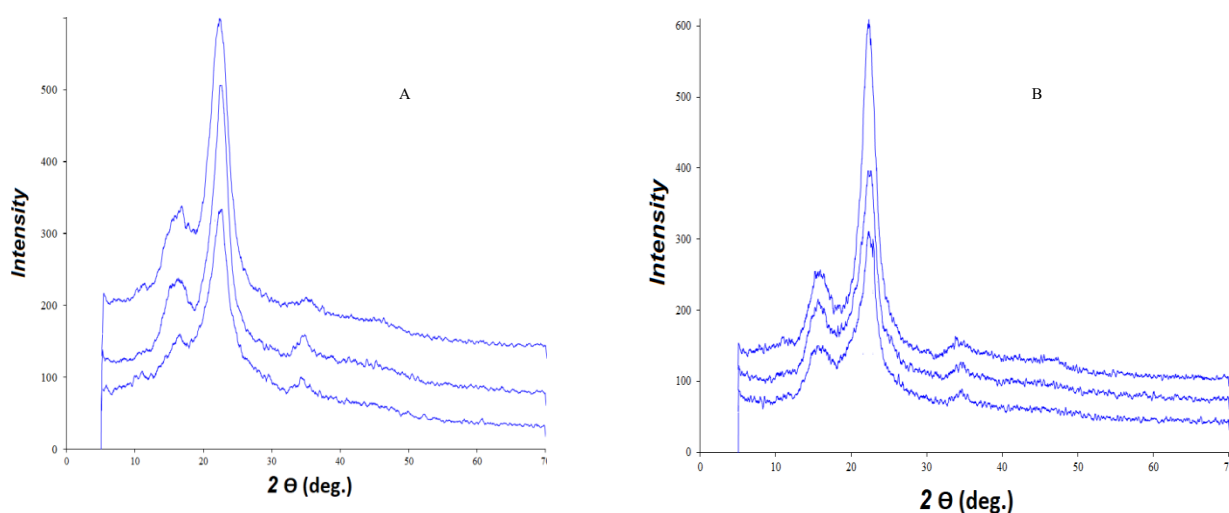


Рисунок 43 - Дифрактограмма образцов древесины березы (А): исходной (1); после щелочной обработки (2); после кислотной обработки (3) и образцов твердых продуктов каталитического гидрирования древесины (В): исходной (1); после щелочной обработки (2); после кислотной обработки (3)

Дифрактограммы всех исследуемых образцов содержат два пика с максимумами при 2θ равным $22,5^\circ$ и 16° (рис. 43), которые относятся, соответственно, к рефлексам атомов, находящихся в плоскости (002), и наложенных друг на друга рефлексов атомов, находящихся в плоскостях (101) и $(10\bar{1})$ кристаллической решетки целлюлозы [185]. Ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров областей кристалличности, называемых областями когерентного рассеяния. Четко выраженный пик при угле дифракции 2θ около $22,5^\circ$ служит критерием кристалличности целлюлозы и характеризует долю плотно упакованных молекул целлюлозы [142]. Из полученных дифрактограмм были рассчитаны значения индекса кристалличности (ИК) образцов древесины березы и твердых продуктов их гидрирования (табл. 35).

Индекс кристалличности образца исходной древесины березы составляет 0,59. Щелочная обработка древесины приводит к снижению ее индекса

кристалличности до 0,51. Кислотная обработка древесины повышает ее индекс кристалличности до 0,69 за счет гидролиза амфорной части целлюлозы.

Твердые продукты гидрирования образцов исходной и обработанной древесины имеют более высокие индексы кристалличности по сравнению с образцами исходной и обработанной древесины (табл. 35). Это обусловлено удалением значительной части гемицеллюлоз, аморфной целлюлозы и лигнина в процессе гидрирования древесины.

Таблица 35 - Индексы кристалличности образцов древесины березы и твердых продуктов ее гидрирования (а- исходная древесина березы, б-после щелочной обработки, с- после кислотной обработки)

Образец	Индекс кристалличности твёрдого продукта
Древесина березы ^а	0,59
Древесина березы ^б	0,51
Древесина березы ^с	0,69
Твёрдый продукт ^а	0,64
Твёрдый продукт ^б	0,54
Твёрдый продукт ^с	0,70
Твёрдый продукт Ru/углерод ^а	0,70
Твёрдый продукт Ru/углерод ^б	0,62
Твёрдый продукт Ru/углерод ^с	0,74

Наиболее высоким индексом кристалличности (0,74), сопоставимым с ИК коммерческой микрокристаллической целлюлозы (0,75) [186] отличается твердый продукт каталитического гидрирования древесины березы, подвергнутой кислотной обработке.

Газообразные продукты гидрирования исходной и предобработанной древесины березы содержат, преимущественно, диоксид углерода (рис. 44). При каталитическом гидрировании древесины, происходит увеличение содержания СО и СН₄, при одновременном снижении содержания СО₂. Увеличение выхода СО вероятно связано с интенсификацией кислотно-катализируемого гидролиза

сложноэфирных связей между фрагментами лигнина. Образующиеся при этом кетоны, подвергаются декарбонилированию на металлических центрах катализатора с выделением CO [187]. Увеличение выхода метана, скорее всего, связано с интенсификацией реакции гидрокрекинга метоксифенолов, образующихся при каталитической деполимеризации лигнина [161].

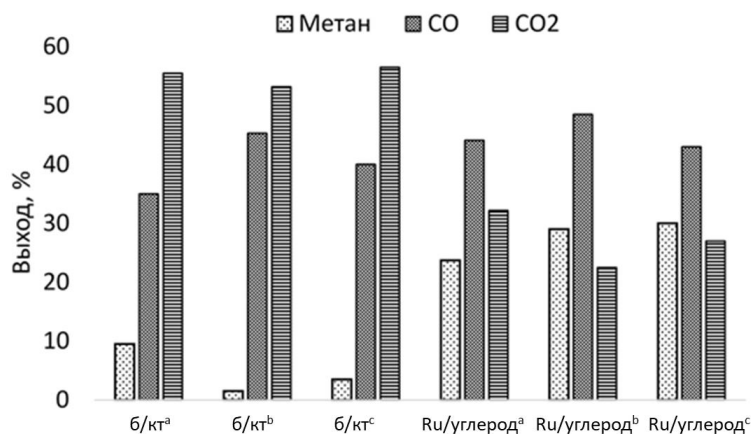


Рисунок 44 - Состав газообразных продуктов гидрирования исходной древесины березы (а), после щелочной обработки (б), после кислотной обработки (с)

По результатам выполненного исследования предложен новый подход к фракционированию биомассы древесины березы, основанный на интеграции процессов удаления гемицеллюлоз в виде ксилозы при кислотной обработке древесины и в виде ксилана – при щелочной обработке и последующего гидрированием «hemicelluloses-free» древесины в среде этанола при 225 °С в присутствии бифункционального катализатора Ru/углерод (рис. 45).



Рисунок 45 - Схема комплексной переработки древесины березы

Ранее [139] было установлено, что высокий выход ксилозы (72,4 – 77,1 % мас. от содержания гемицеллюлоз в древесине березы) достигнут при гидролизе древесины 3% H_2SO_4 при 100°C в течение 5 ч

Высокий выход ксилана (до 82,0% мас. от содержания гемицеллюлоз в древесине березы) достигнут при экстракции древесины 4% NaOH при температуре 25°C и продолжительности 6 часов.

Наиболее высокий выход целлюлозного твердого продукта (49 мас.% от обработанной древесины), содержащего микрокристаллическую целлюлозу достигнут при каталитическом гидрировании древесины березы подвергнутой кислотной предобработке. Полученный продукт имеет следующий состав (мас.%): целлюлоза 95,0; лигнин 3,8; гемицеллюлозы 1,2; а индекс кристалличности составляет 0,74. По своему составу и строению он соответствует коммерческой МКЦ.

Максимальное содержание метоксифенолов (24,5% мас.) содержат жидкие продукты каталитического гидрирования древесины березы, подвергнутой щелочной обработке.

Продукты комплексной переработки древесины березы востребованы во многих областях, благодаря таким уникальным свойствам микрокристаллической целлюлозы, как нетоксичность, биоразлагаемость, высокая механическая прочность, большая площадь поверхности и биосовместимость, МКЦ широко используется в медицине, а также в фармацевтической, пищевой, химической, косметической и парфюмерной промышленности [188, 189]. Ксилоза применяется в качестве заменителя лимонной кислоты, в микробиологической промышленности для получения ксилита и фурфурола [190]. Метоксифенолы используются в химической промышленности, для получения присадок и компонентов моторных топлив и других областях [32].

Заключение

Впервые установлена возможность значительного (до 2-х раз) увеличения выхода жидких углеводородных продуктов и содержания в них замещенных метоксифенолов при использовании бифункциональных Ru, Pt и Ni – содержащих катализаторов в процессах термической конверсии древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола при температуре 300 °С. Наиболее высокий выход жидких продуктов и мономерных метоксифенолов достигнуты в процессах гидрирования водородом этаноллигнина (93 мас.% и 10 мас.%) и древесины осины (90 мас.% и 50 мас.%) при температуре 250 °С в присутствии бифункциональных катализаторов Pt/ZrO₂ и Ru/углерод.

Физико-химическими и химическими методами установлен состав жидких, твердых и газообразных продуктов термических и термокаталитических превращений древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород.

Предложен новый метод фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, замещенные метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанный на интеграции процессов щелочной экстракции ксилана из древесины

и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта в среде этанола при 225 °С в присутствии катализатора Ru/углерод.

Разработанные методы каталитической деполимеризации позволят решить проблему утилизации лигнина и древесных отходов с получением ценных химических продуктов, которые могут быть использованы в химической, фармацевтической, пищевой, парфюмерной, топливной промышленности.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия протекания термических превращений этаноллигнинов хвойной (сосна) и лиственной (осина) древесины в среде этанола в интервале температур 250-400 °С. С увеличением температуры конверсии с 250 до 300 °С возрастает выход метоксифенолов при одновременном снижении выхода сложных эфиров. Максимальные выходы жидких продуктов наблюдаются при конверсии этаноллигнина сосны (60 мас.%) при температуре 300 °С.

2. Впервые установлено значительное (до 2-х раз) увеличение выхода жидких продуктов при использовании твердых кислотных и бифункциональных катализаторов $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiCu/SiO_2 $\text{NiCuMo}/\text{SiO}_2$ в процессах конверсии этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины в среде этанола при температуре 300 °С. Катализаторы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (более чем в 3 раза) повышают выход легкокипящих жидких продуктов (<180 °С). Наиболее высокий выход жидких продуктов (83,5 мас.%) с повышенным содержанием мономерных метоксифенолов достигается в присутствии катализатора $\text{NiCuMo}/\text{SiO}_2$.

3. Показано, что использование Pt/ZrO_2 катализатора приводит к наиболее высоким выходам (до 90 мас.%) жидких продуктов гидрирования водородом этаноллигнинов лиственной (осина) и хвойной (пихта) древесины в среде этанола при 250 °С, в составе которых преобладают алкилпроизводные метоксифенолов – пропилсирингол и пропилгваякол.

4. Установлено влияние природы бифункциональных катализаторов ($\text{Ru}/\text{углерод}$, Pt/ZrO_2 и $\text{NiCuMo}/\text{SiO}_2$) и природы восстановителей (водород, муравьиная кислота, этанол) на конверсию основных компонентов древесины лиственных (осины) и хвойных (лиственницы) пород в среде этанола при 250 °С. В присутствии катализатора $\text{Ru}/\text{углерод}$ достигается наибольший суммарный выход метоксифенолов для древесины осины (около 50 мас.% от массы лигнина). При гидрировании водородом древесины лиственницы получен наиболее высокий выход жидких продуктов (58.7 мас.%), содержащих до 73 отн.% метоксифенолов.

5. Разработан новый метод фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, замещенные метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанный на интеграции процессов щелочной экстракции ксилана из древесины и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта в среде этанола при 225 °С в присутствии бифункционального катализатора Ru/углерод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ponnusamy V. K., Nguyen D. D., Dharmaraja J., Shobana S., Banu J. R., Saratale R. G., Chang S. W., Kumar G. A Review on Lignin Structure, Pretreatments, Fermentation Reactions and Biorefinery Potential // *Bioresource Technology*. - 2019. - V. 271. - P. 462-472.
2. Huang X., Korányi T. I., Boot M. D., Hensen E. J. M. Catalytic Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol // *Chemsuschem*. - 2014. - V. 7. -N.8. - P. 2276-2288.
3. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Chesnokov N.V., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Lavrenov A.V., Vosmerikov A.V., Agabekov V.E. Lignin Conversion In Supercritical Ethanol in The Presence of Solid Acid Catalysts // *Kinetika I Kataliz*. - 2015. - V. 56. -N.4. - P. 8.
4. Tribot A., Amer G., Abdou Alio M., De Baynast H., Delattre C., Pons A., Mathias J.-D., Callois J.-M., Vial C., Michaud P., Dussap C.-G. Wood-Lignin: Supply, Extraction Processes and Use as Bio-Based Material // *European Polymer Journal*. - 2019. - V. 112. - P. 228-240.
5. Gazi S. Valorization Of Wood Biomass-Lignin Via Selective Bond Scission: A Minireview // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2019. - V. 257. - P. 117936.
6. Shu R., Li R., Lin B., Wang C., Cheng Z., Chen Y. A Review On The Catalytic Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenolic Compounds and the Conversion of Raw Lignin to Hydrocarbon Liquid Fuels // *Biomass And Bioenergy*. - 2020. - V. 132. - P. 105432.
7. Adler E. Lignin Chemistry—Past, Present And Future // *Wood Science and Technology*. - 1977. - V. 11. -N.3. - P. 169-218.
8. Pandey M. P., Kim C. S. Lignin Depolymerization And Conversion: A Review of Thermochemical Methods // *Chemical Engineering & Technology*. - 2011. - V. 34. -N.1. - P. 29-41.
9. 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. - V. 269. - P. 465-475.
10. Duval A., Lawoko M. A Review on Lignin-Based Polymeric, Micro- and Nano-Structured Materials // *Reactive and Functional Polymers*. - 2014. - V. 85. - P. 78-96.
11. Nanayakkara S., Patti A., Saito K. Chemical Depolymerization of Lignin Involving The Redistribution Mechanism with Phenols and Repolymerization of Depolymerized Products // *Green Chemistry*. - 2014. - V. 16. - P. 1897-1903.
12. Zakzeski J., Bruijninx P., Jongerius A., Weckhuysen B. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals // *Chemical Reviews*. - 2010. - V. 110. - P. 3552-3599.
13. 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. - V. 8. -N.6. - P. 1748-1763.
14. Mei Q., Shen X., Liu H., Han B. Selectively Transform Lignin Into Value-Added Chemicals // *Chinese Chemical Letters*. - 2019. - V. 30. -N.1. - P. 15-24.
 15. Li C., Zhao X., Wang A., Huber G. W., Zhang T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals And Fuels // *Chemical Reviews*. - 2015. - V. 115. -N.21. - P. 11559-11624.
 16. Adler E. Structural Elements of Lignin // *Industrial & Engineering Chemistry*. - 1957. - V. 49. -N.9. - P. 1377-1383.
 17. Nimz H. Beech Lignin—Proposal of a Constitutional Scheme // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1974. - V. 13. -N.5. - P. 313-321.
 18. Huang J., Fu S., Gan L. Chapter 2 - Structure And Characteristics Of Lignin // *Lignin Chemistry and Applications*. - 2019. - P. 25-50.
 19. Crawford D. L., Barder M. J., Pometto Iii A. L., Crawford R. L. Chemistry Of Softwood Lignin Degradation By *Streptomyces Viridosporus* // *Archives Of Microbiology*. - 1982. - V. 131. -N.2. - P. 140-145.
 20. Li Y., Shuai L., Kim H., Motagamwala A. H., Mobley J., Yue F., Tobimatsu Y., Havkin Frenkel D., Chen F., Dixon R., Luterbacher J., Dumesic J., Ralph J. An “Ideal Lignin” Facilitates Full Biomass Utilization // *Science Advances*. - 2018. - V. 4. - P. Eaau2968.
 21. Zhao Y., Shakeel U., Saif Ur Rehman M., Li H., Xu X., Xu J. Lignin-Carbohydrate Complexes (Lccs) and Its Role In Biorefinery // *Journal of Cleaner Production*. - 2020. - V. 253.- P. 120076.
 22. You T.-T., Zhang L.-M., Zhou S.-K., Xu F. Structural Elucidation Of Lignin–Carbohydrate Complex (Lcc) Preparations and Lignin from *Arundo Donax* Linn // *Industrial Crops And Products*. - 2015. - V. 71. - P. 65-74.
 23. Tarasov D., Leitch M., Fatehi P. Lignin–Carbohydrate Complexes: Properties, Applications, Analyses, and Methods of Extraction: A Review // *Biotechnology For Biofuels*. - 2018. - V. 11. -N.1. - P. 269.
 24. Björkman A. Isolation of Lignin from Finely Divided Wood with Neutral Solvents // *Nature*. - 1954. - V. 174. -N.4440. - P. 1057-1058.
 25. Crestini C., Lange H., Sette M., Argyropoulos D. S. On the Structure of Softwood Kraft Lignin // *Green Chemistry*. - 2017. - V. 19. -N.17. - P. 4104-4121.
 26. Li T., Takkellapati S. The Current And Emerging Sources Of Technical Lignins And Their Applications // *Biofuels, Bioproducts And Biorefining*. - 2018. - V. 12. -N.5. - P. 756-787.
 27. Schutyser W., Renders T., Van Den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from Lignin: An Interplay of Lignocellulose Fractionation, Depolymerisation, and Upgrading // *Chemical Society Reviews*. - 2018. - V. 47. - N.3. - P. 852-908.
 28. Tejado A., Peña C., Labidi J., Echeverria J. M., Mondragon I. Physico-Chemical Characterization of Lignins from Different Sources for Use in Phenol–

- Formaldehyde Resin Synthesis // *Bioresource Technology*. - 2007. - V. 98. -N.8. - P. 1655-1663.
29. Christopher L. P., *Integrated Forest Biorefineries: Challenges and Opportunities* // The Royal Society Of Chemistry.- 2013.- P. 1-66.
 30. Galkin M. V., Samec J. S. M. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery // *ChemSusChem*. - 2016. - V. 9. -N.13. - P. 1544-1558.
 31. Figueiredo P., Lintinen K., Hirvonen J. T., Kostianen M. A., Santos H. A. Properties and Chemical Modifications of Lignin: Towards Lignin-based Nanomaterials for Biomedical Applications // *Progress in Materials Science*. - 2018. - V. 93. - P. 233-269.
 32. Sun Z., Fridrich B., de Santi A., Elangovan S., Barta K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals // *Chemical Reviews*. - 2018. - V. 118. -N.2. - P. 614-678.
 33. Gillet S., Aguedo M., Petitjean L., Morais A. R. C., da Costa Lopes A. M., Łukasik R. M., Anastas P. T. Lignin Transformations for High Value Applications: Towards Targeted Modifications Using Green Chemistry // *Green Chemistry*. - 2017. - V. 19. -N.18. - P. 4200-4233.
 34. Azadi P., Inderwildi O. R., Farnood R., King D. A. Liquid Fuels, Hydrogen and Chemicals from Lignin: A critical review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2013. - V. 21. - P. 506-523.
 35. Doherty W. O. S., Mousavioun P., Fellows C. M. Value-adding to Cellulosic Ethanol: Lignin Polymers // *Industrial Crops and Products*. - 2011. - V. 33. -N.2. - P. 259-276.
 36. Marques A. P., Evtuguin D. V., Magina S., Amado F. M. L., Prates A. Structure of Lignosulphonates from Acidic Magnesium-Based Sulphite Pulping of *Eucalyptus globulus* // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. - 2009. - V. 29. -N.4. - P. 337-357.
 37. Ramakoti B., Dhanagopal H., Deepa K., Rajesh M., Ramaswamy S., Tamilarasan K. Solvent Fractionation of Organosolv Lignin to Improve Lignin Homogeneity: Structural Characterization // *Bioresource Technology Reports*. - 2019. - V. 7. - P. 100293.
 38. Zhang H., Wu S. Efficient Sugar Release by Acetic Acid Ethanol-Based Organosolv Pretreatment and Enzymatic Saccharification // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. - 2014. - V. 62. -N.48. - P. 11681-11687.
 39. Li H., Cai X., Wang Z., Xu C. Cost-Effective Production of Organosolv Lignin From Woody Biomass Using Ethanol-Water Mixed Solvent at Mild Conditions // *The Journal of Supercritical Fluids*. - 2020. - V. 158. - P. 104745.
 40. Shui T., Feng S., Yuan Z., Kuboki T., Xu C. Highly Efficient Organosolv Fractionation of Cornstalk Into Cellulose and Lignin in Organic Acids // *Bioresource Technology*. - 2016. - V. 218. - P. 953-961.
 41. Mesa L., González E., Cara C., González M., Castro E., Mussatto S. I. The Effect of Organosolv Pretreatment Variables on Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse // *Chemical Engineering Journal*. - 2011. - V. 168. -N.3. - P. 1157-1162.

42. Zhao X., Cheng K., Liu D. Organosolv Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Hydrolysis // *Applied Microbiology and Biotechnology*. - 2009. - V. 82. - P. 815-827.
43. Oliet M., García J., Rodríguez F., Gilarranz M. A. Solvent Effects in Autocatalyzed Alcohol–Water Pulping: Comparative Study Between Ethanol and Methanol as Delignifying Agents // *Chemical Engineering Journal*. - 2002. - V. 87. -N.2. - P. 157-162.
44. Borand M.,Karaosmanoğlu F. Effects of Organosolv Pretreatment Conditions for Lignocellulosic Biomass in Biorefinery Applications: A review // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. - 2018. - V. 10. - P. 033104.
45. Kabir M. M., Rajendran K., Taherzadeh M. J., Sárvári Horváth I. Experimental and Economical Evaluation of Bioconversion of Forest Residues to Biogas Using Organosolv Pretreatment // *Bioresource Technology*. - 2015. - V. 178. - P. 201-208.
46. Wen J.-L., Xue B.-L., Sun S.-L., Sun R.-C. Quantitative Structural Characterization and Thermal Properties of Birch Lignins After Auto-Catalyzed Organosolv Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. - 2013. - V. 88. -N.9. - P. 1663-1671.
47. Pye EK L. J. he Alcell™ process. A Proven Alternative to Kraft Pulping // *Tappi J.* - 1991. - V. 74. - P. 113–118.
48. Rodríguez A., Serrano L., Moral A., Pérez A., Jiménez L. Use of High-Boiling Point Organic Solvents for Pulping Oil Palm Empty Fruit Bunches // *Bioresource Technology*. - 2008. - V. 99. -N.6. - P. 1743-1749.
49. Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Яковлев В.А., Береговцова Н.Г., Барышников С.В. Исследование термической конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO₂ // *Катализ в промышленности*. - 2017. - Т. 17. -№.1. - С. 60-69.
50. Huijgen W. J. J., Reith J. H., den Uil H. Pretreatment and Fractionation of Wheat Straw by an Acetone-Based Organosolv Process // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2010. - V. 49. -N.20. - P. 10132-10140.
51. Viell J., Harwardt A., Seiler J., Marquardt W. Is biomass fractionation by Organosolv-like processes economically viable? A conceptual design study // *Bioresource Technology*. - 2013. - V. 150.- P. 89-97.
52. Park N., Kim H.-Y., Koo B.-W., Yeo H., Choi I.-G. Organosolv pretreatment with various catalysts for enhancing enzymatic hydrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) // *Bioresource Technology*. - 2010. - V. 101. -N.18. - P. 7046-7053.
53. Zhang Z., Harrison M. D., Rackemann D. W., Doherty W. O. S., O'Hara I. M. Organosolv pretreatment of plant biomass for enhanced enzymatic saccharification // *Green Chemistry*. - 2016. - V. 18. -N.2. - P. 360-381.
54. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M. T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P. C., Weckhuysen B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis // *Angew Chem Int Ed Engl*. - 2016. - V. 55. -N.29. - P. 8164-8215.

55. Lancefield C. S., Panovic I., Deuss P. J., Barta K., Westwood N. J. Pre-treatment of lignocellulosic feedstocks using biorenewable alcohols: Towards Complete Biomass Valorisation // *Green Chemistry*. - 2017. - V. 19. -N.1. - P. 202-214.
56. Levdansky A. V., Kondrasenko A. A., Malyar Y. N., Levdansky V. A. Study of Organosolv Lignins by Methods of FTIR and NMR Spectroscopy // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. - 2019. - V. 12 -N.2. - P. 201-220.
57. Zijlstra D. S., Lahive C. W., Analbers C. A., Figueirêdo M. B., Wang Z., Lancefield C. S., Deuss P. J. Mild Organosolv Lignin Extraction with Alcohols: The Importance of Benzylic Alkoxylation // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. - 2020. - V. 8. -N.13. - P. 5119-5131.
58. Zhang J., Lu G.-P., Cai C. Self-hydrogen transfer hydrogenolysis of β -O-4 linkages in lignin catalyzed by MIL-100(Fe) supported Pd-Ni BMNPs // *Green Chem.* - 2017. - V. 19. -P. 4538-4543.
59. 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. - V. 396. - P. 125175.
60. Hussin M. H., Afidah Abdul R., Mohamad Nasir Mohamad I., Nicolas B. Physicochemical Characterization of Alkaline and Ethanol Organosolv Lignins from Oil Palm (*Elaeis guineensis*) Fronds as Phenol Substitutes for Green Material Applications // *Industrial Crops and Products*. - 2013. - V. 49. - P. 23-32.
61. Alriols M. G., Tejado A., Blanco M., Mondragon I., Labidi J. Agricultural Palm Oil Tree Residues as Raw Material for Cellulose, Lignin and Hemicelluloses Production by Ethylene Glycol Pulping Process // *Chemical Engineering Journal*. - 2009. - V. 148. -N.1. - P. 106-114.
62. Zhang S., Zhang Y., Liu L., Fang G. Antioxidant Activity of Organosolv Lignin Degraded Using $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ as Catalyst // *BioResources*. - 2015. - V. 10. -P. 6819-6829.
63. Гарынцева Н. В., Судакова И. Г., Кузнецов Б. Н. Свойства энтеросорбентов, полученных из уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы // *Ж. СФУ. Химия*. - 2011. - Т. 4. -№.2. - С. 121–126.
64. Кузнецов Б. Н., Чесноков Н. В., Иванов И. П., Веприкова Е. В., Иванченко Н. М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор) // *Ж. СФУ. Химия*. - 2015. - Т. 8. -№.2. - С. 232–255.
65. Grishechko L. I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Pizzi A., Celzard A. New tannin–lignin aerogels // *Industrial Crops and Products*. - 2013. - V. 41. - P. 347-355.
66. Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Renders T., Van den Bossche G., Vangeel T., Schutyser W., Sels B. Catalytic Strategies Towards Lignin-Derived Chemicals // *Topics in current chemistry*. - 2018. - V. 376.- P.36.
67. Huber G. W., Iborra S., Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering // *Chemical Reviews*. - 2006. - V. 106. -N.9. - P. 4044-4098.

68. Wang H., Tucker M., Ji Y. Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review // *Journal of Applied Chemistry*. - 2013. - V. 2013. - P. 1-9.
69. Esposito D., Antonietti M. Redefining Biorefinery: the Search for Unconventional Building Blocks for Materials // *Chemical Society reviews*. - 2015. - V. 44. - 5821-5835.
70. Laurichesse S., Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers // *Progress in Polymer Science*. - 2014. - V. 39. -N.7. - P. 1266-1290.
71. Joffres B., Laurenti D., Charon N., Daudin A., Quignard A., Geantet C. Thermochemical Conversion of Lignin for Fuels and Chemicals: A Review // *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP*. - 2013. - V. 68. - P. 753.
72. Bridgwater A. V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading // *Biomass and Bioenergy*. - 2012. - V. 38.- P. 68-94.
73. Zhou X., Broadbelt L. J., Vinu R. Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass // *Advances in Chemical Engineering*. - 2016. -V.49. - P. 95-198.
74. Chio C., Sain M., Qin W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2019. - V. 107. - P. 232-249.
75. Ye K., Liu Y., Wu S., Zhuang J. A review for lignin valorization: Challenges and perspectives in catalytic hydrogenolysis // *Industrial Crops and Products*. - 2021. - V. 172. - P. 114008.
76. Tekin K., Hao N., Karagoz S., Ragauskas A. J. Ethanol: A Promising Green Solvent for the Deconstruction of Lignocellulose // *ChemSusChem*. - 2018. - V. 11. -N.20. - P. 3559-3575.
77. Kim J.-Y., Oh S., Hwang H., Cho T.-S., Choi I.-G., Weon Choi J. Effects of Various Reaction Parameters on Solvolytical Depolymerization of Lignin in Sub- and Supercritical Ethanol // *Chemosphere*. - 2013. - V. 93. - P. 1755–1764.
78. Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N. Soluble Properties of Liquefied Biomass Prepared in Organic Solvents I. The Soluble Behavior of Liquefied Biomass in Various Diluents // *Mokuzai Gakkaishi*. - 1994. - V. 40. - P. 176-184.
79. Cheng S., Wilks C., Yuan Z., Leitch M., Xu C. Hydrothermal Degradation of Alkali Lignin to Bio-phenolic Compounds in Sub/supercritical Ethanol and Water–Ethanol co-Solvent // *Polymer Degradation and Stability*. - 2012. - V. 97. -N.6. - P. 839-848.
80. Cheng S., D'cruz I., Wang M., Leitch M., Xu C. Highly Efficient Liquefaction of Woody Biomass in Hot-Compressed Alcohol–Water Co-solvents // *Energy & Fuels*. - 2010. - V. 24. -N.9. - P. 4659-4667.
81. Fang Z., Sato T., Smith R. L., Inomata H., Arai K., Kozinski J. A. Reaction Chemistry and Phase Behavior of Lignin in High-temperature and Supercritical Water // *Bioresource Technology*. - 2008. - V. 99. -N.9. - P. 3424-3430.
82. Okuda K., Umetsu M., Takami S., Adschiri T. Disassembly of lignin and Chemical Recovery—rapid Depolymerization of Lignin without Char Formation in water–Phenol Mixtures // *Fuel Processing Technology*. - 2004. - V. 85. -N.8. - P. 803-813.

83. Paterson R. J., Lignin: Properties and applications in biotechnology and bioenergy // Nova Science Publishers. - 2012. –P. 69-137.
84. Hashmi S. F., Meriö-Talvio H., Ruuttunen K., Sixta H. Influence of Reaction Conditions on Solvolysis of Organosolv Lignin using water and Green Organic co-Solvents as Reaction Medium // Fuel Processing Technology. - 2020. - V. 197. - P. 106200.
85. Кузнецов Б. Н., Маляр Ю. Н., Кузнецова С. А., Гришечко Л. И., Казаченко А. С., Левданский А. В., Пестунов А. В., Бояндин А. Н., Селзард А. Выделение, изучение и применение органосольвентных лигнинов (обзор) // Ж. СФУ. Химия. - 2016. - Т. 9. -№.4. –С. 454-482.
86. Limarta S. O., Ha J.-M., Park Y.-K., Lee H., Suh D. J., Jae J. Efficient Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol by a Combination of Metal and Base Catalysts // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2018. - V. 57. - P. 45-54.
87. Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects // Bioresource Technology. - 2019. - V. 271.- P. 449-461.
88. Erdocia X., Prado R., Corcuera M. Á., Labidi J. Base catalyzed depolymerization of lignin: Influence of Organosolv Lignin Nature // Biomass and Bioenergy. - 2014. - V. 66.- P. 379-386.
89. Ana T., Serrano L., Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. - 2012. - V. 87. - P. 1593-1599.
90. Kim J.-Y., Park J., Hwang H., Kim J. K., Kyu Song I., Weon Choi J. Catalytic Depolymerization of Lignin Macromolecule to Alkylated Phenols over Various Metal Catalysts in Supercritical Tert-butanol // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2014. - V. 113. - P. 99-106.
91. Hashmi S. F., Pitkänen L., Usvalampi A., Meriö-Talvio H., Ruuttunen K., Sixta H. Effect of Metal Formates on Hydrothermolysis of Organosolv Lignin for the Production of Bio-oil // Fuel. - 2020. - V. 271. - P. 117573.
92. Guan W., Tsang C.-W., Lin C. S. K., Len C., Hu H., Liang C. A Review on High Catalytic Efficiency of Solid Acid Catalysts for Lignin Valorization // Bioresource Technology. - 2020. - V. 298. - P. 122432.
93. Wanmolee W., Laosiripojana N., Daorattanachai P., Moghaddam L., Rencoret J., del Río J., Doherty W. Catalytic Conversion of Organosolv Lignins to Phenolic Monomers in Different Organic Solvents and The Effect of Operating Conditions on Yield with MIBK // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. - 2018. - V. 6. –N.3. - P. 3010–3018.
94. Wanmolee W., Daorattanachai P., Laosiripojana N. Depolymerization of Organosolv Lignin to Valuable Chemicals over Homogeneous and Heterogeneous Acid Catalysts // Energy Procedia. - 2016. - V. 100. - P. 173-177.
95. Hepditch M., Thring R. Degradation of Solvolysis Lignin Using Lewis Acid Catalysts // The Canadian Journal of Chemical Engineering. - 2000. - V. 78. - P. 226-231.

96. Hakonen K. J., González Escobedo J. L., Meriö-Talvio H., Hashmi S. F., Karinen R. S., Lehtonen J. Ethanol Organosolv Lignin Depolymerization with Hydrogen over a Pd/C Catalyst // *ChemistrySelect*. - 2018. - V. 3. -N.6. - P. 1761-1771.
97. Gillet S., Petitjean L., Aguedo M., Lam C.-H., Blecker C., Anastas P. T. Impact of Lignin Structure on Oil Production via Hydroprocessing with a Copper-doped Porous Metal Oxide Catalyst // *Bioresource Technology*. - 2017. - V. 233. - P. 216-226.
98. Wang S., Li Z., Bai X., Yi W., Fu P. Catalytic Pyrolysis of Lignin in a Cascade Dual-Catalyst System of Modified Red Mud and HZSM-5 for Aromatic Hydrocarbon Production // *Bioresource technology*. - 2019. - V. 278. - P. 66-72.
99. Chen M.-Y., Huang Y.-B., Pang H., Liu X.-X., Fu Y. Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols into Alkanes over Carbon Nanotube Supported Ru Catalysts in Biphasic Systems // *Green Chemistry*. - 2015. - V. 17. -N.3. - P. 1710-1717.
100. Kim M., Son D., Choi J.-W., Jae J., Suh D. J., Ha J.-M., Lee K.-Y. Production of phenolic hydrocarbons using catalytic depolymerization of empty fruit bunch (EFB)-derived organosolv lignin on H β -supported Ru // *Chemical Engineering Journal*. - 2017. - V. 309. - P. 187-196.
101. Tymchyshyn M., Yuan Z., Zhang Y., Xu C. C. Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol for Organosolv Lignin Depolymerization – Catalyst screening and experimental validation // *Fuel*. - 2019. - V. 254. - P. 115664.
102. Chakar F. S., Ragauskas A. J. Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry // *Industrial Crops and Products*. - 2004. - V. 20. -N.2. - P. 131-141.
103. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J. Lignin Depolymerization (LDP) in Alcohol over Nickel-based Catalysts via a Fragmentation–hydrogenolysis Process // *Energy & Environmental Science*. - 2013. - V. 6. -N.3. - P. 994-1007.
104. Kloekhorst A., Shen Y., Yie Y., Fang M., Heeres H. J. Catalytic Hydrodeoxygenation and Hydrocracking of Alcell® Lignin in Alcohol/Formic Acid Mixtures Using a Ru/C Catalyst // *Biomass and Bioenergy*. - 2015. - V. 80. - P. 147-161.
105. Paone E., Espro C., Pietropaolo R., Mauriello F. Selective Arene Production From Transfer Hydrogenolysis of Benzyl Phenyl Ether Promoted by a Co-Precipitated Pd/Fe₃O₄ Catalyst // *Catalysis Science & Technology*. - 2016. - V. 6. -N.22. - P. 7937-7941.
106. Matsagar B. M., Kang T.-C., Wang Z.-Y., Yoshikawa T., Nakasaka Y., Masuda T., Chuang L.-C., Wu K. C. W. Efficient Liquid-Phase Hydrogenolysis of a Lignin Model Compound (Benzyl Phenyl Ether) using a Ni/carbon Catalyst // *Reaction Chemistry & Engineering*. - 2019. - V. 4. -N.3. - P. 618-626.
107. Hossain M. A., Phung T. K., Rahaman M. S., Tulaphol S., Jasinski J. B., Sathitsuksanoh N. Catalytic cleavage of the β -O-4 aryl ether bonds of lignin model compounds by Ru/C catalyst // *Applied Catalysis A: General*. - 2019. - V. 582. - P. 117100.

108. Galkin M. V., Samec J. S. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery // *ChemSusChem*. - 2016. - V. 9. -N.13. - P. 1544-1558.
109. 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. - V. 10. -N.7. - P. 1551-1557.
110. Zhang K., Li H., Xiao L.-P., Wang B., Sun R.-C., Song G. Sequential utilization of bamboo biomass through reductive catalytic fractionation of lignin // *Bioresource technology*. - 2019. - V. 285. - P. 121335.
111. Sun Z., Barta K. Cleave and couple: toward fully sustainable catalytic conversion of lignocellulose to value added building blocks and fuels // *Chemical Communications*. - 2018. - V. 54. -N.56. - P. 7725-7745.
112. Sun Z., Bottari G., Afanasenko A., Stuart M. C. A., Deuss P. J., Fridrich B., Barta K. Complete lignocellulose conversion with integrated catalyst recycling yielding valuable aromatics and fuels // *Nature Catalysis*. - 2018. - V. 1. -N.1. - P. 82-92.
113. Stone M., Anderson E., Meek K., Reed M., Katahira R., Chen F., Dixon R., Beckham G., Roman-Leshkov Y. Reductive Catalytic Fractionation of C-Lignin // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. - 2018. - V. 6. - N.9. -P. 11211–11218.
114. Rowell R. *Handbook Of Wood Chemistry And Wood Composites* // CRC Press.-2005.-P. 703.
115. 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. - V. 21. -N.21. - P. 5841-5851.
116. 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. - V. 56. - P. 193-201.
117. Yan N., Zhao C., Dyson P. J., Wang C., Liu L. T., Kou Y. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process // *ChemSusChem*. - 2008. - V. 1. -N.7. - P. 626-629.
118. Renders T., Schutyser W., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Vangeel T., Courtin C. M., Sels B. F. Influence of Acidic (H₃PO₄) and Alkaline (NaOH) Additives on the Catalytic Reductive Fractionation of Lignocellulose // *ACS Catalysis*. - 2016. - V. 6. -N.3. - P. 2055-2066.
119. Pepper J. M., Hibbert H. Studies on lignin and related compounds; high pressure hydrogenation of maple wood // *J Am Chem Soc*. - 1948. - V. 70. -N.1. - P. 67-71.
120. Huang X., Zhu J., Koranyi T. I., Boot M. D., Hensen E. J. Effective Release of Lignin Fragments from Lignocellulose by Lewis Acid Metal Triflates in the Lignin-First Approach // *ChemSusChem*. - 2016. - V. 9. -N.23. - P. 3262-3267.
121. Huang X., Morales Gonzalez O. M., Zhu J., Korányi T. I., Boot M. D., Hensen E. J. M. Reductive fractionation of woody biomass into lignin monomers and cellulose by tandem metal triflate and Pd/C catalysis // *Green Chemistry*. - 2017. - V. 19. -N.1. - P. 175-187.

122. Huang X., Ouyang X., Hendriks Bart M. S., Gonzalez O. M. M., Zhu J., Korányi T. I., Boot M. D., Hensen E. J. M. Selective Production of Mono-Aromatics from Lignocellulose over Pd/C Catalyst: the Influence of Acid Co-Catalysts // *Faraday Discussions*. - 2017. - V. 202. -N.0. - P. 141-156.
123. Ullah N., Odda A. H., Liang K., Kombo M. A., Sahar S., Ma L.-B., Fang X.-X., Xu A.-W. Metal–Acid Nanoplate-Supported Ultrafine Ru Nanoclusters for Efficient Catalytic Fractionation of Lignin into Aromatic Alcohols // *Green Chemistry*. - 2019. - V. 21. -N.10. - P. 2739-2751.
124. Van den Bosch S., Renders T., Kennis S., Koelewijn S. F., Van den Bossche G., Vangeel T., Deneyer A., Depuydt D., Courtin C. M., Thevelein J. M., Schutyser W., Sels B. F. Integrating Lignin Valorization And Bio-Ethanol Production: on the Role of Ni-Al₂O₃ Catalyst Pellets During Lignin-First Fractionation // *Green Chemistry*. - 2017. - V. 19. -N.14. - P. 3313-3326.
125. Chen J., Lu F., Si X., Nie X., Lu R., Xu J. High Yield Production of Natural Phenolic Alcohols from Woody Biomass Using a Nickel-Based Catalyst // *ChemSusChem*. - 2016. - V. 9. -N.23. - P. 3353-3360.
126. Schutyser W., Van den Bosch S., Renders T., De Boe T., Koelewijn S. F., Dewaele A., Ennaert T., Verkinderen O., Goderis B., Courtin C. M., Sels B. F. Influence of Bio-Based Solvents on The Catalytic Reductive Fractionation of Birch Wood // *Green Chemistry*. - 2015. - V. 17. -N.11. - P. 5035-5045.
127. Renders T., Van den Bosch S., Vangeel T., Ennaert T., Koelewijn S.-F., Van den Bossche G., Courtin C. M., Schutyser W., Sels B. F. Synergetic Effects of Alcohol/Water Mixing on the Catalytic Reductive Fractionation of Poplar Wood // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. - 2016. - V. 4. -N.12. - P. 6894-6904.
128. Pepper J. M., Fleming R. W. Lignin and related compounds. IV. A Study of Variables Affecting the Hydrogenolysis of Spruce Wood Lignin Using a Rh/C Catalyst // *Canadian Journal of Chemistry*. - 1978. - V. 56. - P. 896-898.
129. Sun J., Li H., Xiao L.-P., Guo X., Fang Y., Sun R.-C., Song G. Fragmentation of Woody Lignocellulose into Primary Monolignols and Their Derivatives // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. - 2019. - V. 7. -N.5. - P. 4666-4674.
130. А. В. Мирошникова, А. С. Казаченко, Б. Н. Кузнецов, Таран О. П. Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы: новый перспективный метод ее комплексной переработки // *Катализ в промышленности*. - 2021. - Т. 21. -№.6. - С. 425-443.
131. Лавренов А. В., Булчевский Е. А., Карпова Т. Р., Моисеенко М. А., Михайлова М. С., Чумаченко Ю. А., Скорплюк А. А., Гуляева Т. И., Арбузов А. Б., Леонтьева Н. Н., Дроздов А. В. Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2011. - Т. 19. - С. 87-95.
132. Ermakova M. A., Ermakov D. Y. High-loaded nickel–silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol–gel: Route: structure and catalytic behavior // *Applied Catalysis A: General*. - 2003. - V. 245. -N.2. - P. 277-288.

133. Лавренов А. В., Басова И. А., Казаков М. О., Финевич В. П., Бельская О. Б., Булучевский Е. А., Дуплякин В. К. Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив // *Рос. хим. ж.* - 2007. - Т. LI. -№.4. - С. 75-84.
134. Belskaya O. B., Danilova I. G., Kazakov M. O., Gulyaeva T. I., Kibis L. S., Boronin A. I., Lavrenov A. V., Likholobov V. A. Investigation of Active Metal Species Formation in Pd-promoted Sulfated Zirconia Isomerization Catalyst // *Applied Catalysis A: General.* - 2010. - V. 387. -N.1. - P. 5-12.
135. 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 Ecotoxicants in Aqueous Solution: I. Surface Properties of the Oxidized Sibunit Samples // *Catalysis in Industry.* - 2010. - V. 2. -N.4. - P. 381-386.
136. 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 Ecotoxicants in Aqueous Solutions. III: Wet air Oxidation of Phenol over Oxidized Carbon and Ru/C Catalysts // *Catalysis in Industry.* - 2013. - V. 5. -N.2. - P. 164-174.
137. Arato C., Kendall Pye E., Gjennestad G. The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals // *Applied Biochemistry and Biotechnology.* - 2005. - V. 123. - P. 871-882.
138. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы // *Москва: Экология.* - 1991. - С. 366.
139. Yatsenkova O. V., Chudina A. I., Skripnikov A. M., Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N. The Influence of Sulfuric Acid Catalyst Concentration on Hydrolysis of Birch Wood Hemicelluloses // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* - 2015. - V. 2. -N.8. - P. 211-221.
140. Sluiter J. B., Ruiz R. O., Scarlata C. J., Sluiter A. D., Templeton D. W. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* - 2010. - V. 58. -N.16. - P. 9043-9053.
141. Sjöström E., Alén R., *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking* // Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.- 1999.-P. 77-124
142. Park S., Baker J. O., Himmel M. E., Parilla P. A., Johnson D. K. Cellulose Crystallinity Index: Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance // *Biotechnology for Biofuels.* - 2010. - V. 3. -N.1. - P. 10.
143. Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Мирошникова А. В., Кузнецов Б. Н. Изучение состава и термических превращений этаноллигнина, выделенного из древесины осины // *Ж. Сибирского Федерального университета. Химия.* - 2016. - Т. 9. -№.3. - С. 296-307.
144. Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Мирошникова А. В., Лавренов А. В., Кузнецов Б. Н. Конверсия этаноллигнина древесины сосны в среде сверхкритического этанола в присутствии катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия // *Ж. Сибирского Федерального университета. Химия.* - 2018. - Т. 1. -№.11. -С. 81-92.

145. Bykova M. V., Ermakov D. Y., Khromova S. A., Smirnov A. A., Lebedev M. Y., Yakovlev V. A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol // *Catalysis Today*. - 2014. - V. 220-222. - P. 21-31.
146. Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Яковлев В.А., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Дьякович Л., Пинель К. Состав жидких продуктов конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂. // *Ж. Сибирского Федерального университета. Химия*. - 2015. - Т. 8. -№.3. - С. 465-475.
147. Miroshnikova A. V., Baryshnikov S. V., Malyar Y. N., Yakovlev V. A., Taran O. P., Djakovitch L., Kuznetsov B. N. Depolymerization of Pine Ethanol Lignin in the Medium of Supercritical Ethanol in the Presence of Catalysts NiCu/SiO₂ and NiCuMo/SiO₂ // *Siberian Federal University. Chemistry*. - 2020. - V. 13. -N.2. - P. 247-259.
148. Grilc M., Likozar B., Levec J. Simultaneous Liquefaction and Hydrodeoxygenation of Lignocellulosic Biomass over NiMo/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and Zeolite Y Catalysts in Hydrogen Donor Solvents // *ChemCatChem*. - 2016. - V. 8. -N.1. - P. 180-191.
149. Feng P., Wang H., Lin H., Zheng Y. Selective Production of Guaiacol From Black Liquor: Effect of Solvents // *Carbon Resources Conversion*. - 2019. - V. 2. -N.1. - P. 1-12.
150. Alekseeva M. V., Rekhina M. A., Lebedev M. Y., Zavarukhin S. G., Kaichev V. V., Venderbosch R. H., Yakovlev V. A. Hydrotreatment of 2-Methoxyphenol over High Ni-Loaded Sol-Gel Catalysts: The Influence of Mo on Catalyst Activity and Reaction Pathways // *ChemistrySelect*. - 2018. - V. 3. -N.18. - P. 5153-5164.
151. Sturgeon M., O'Brien M., N. Ciesielski P., Katahira R., S. Kruger J., C. Chmely S., Hamlin J., Lawrence K., B. Hunsinger G., Foust T., M. Baldwin R., J. Bidy M., Beckham G. Lignin depolymerisation by nickel supported layered-double hydroxide catalysts // *Green Chem*. - 2014. - V. 16. -N.2. - P. 824-835
152. Macala G. S., Matson T. D., Johnson C. L., Lewis R. S., Iretskii A. V., Ford P. C. Hydrogen Transfer from Supercritical Methanol over a Solid Base Catalyst: A Model for Lignin Depolymerization // *ChemSusChem*. - 2009. - V. 2. -N.3. - P. 215-217.
153. Hellinger M., Carvalho H. W. P., Baier S., Wang D., Kleist W., Grunwaldt J.-D. Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Platinum Supported on Metal Oxides and Zeolites // *Applied Catalysis A: General*. - 2015. - V. 490. - P. 181-192.
154. Bui V. N., Laurenti D., Afanasiev P., Geantet C. Hydrodeoxygenation of Guaiacol with CoMo Catalysts. Part I: Promoting Effect of Cobalt on HDO Selectivity and Activity // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2011. - V. 101. -N.3. - P. 239-245.
155. Wang Y.-Y., Ling L.-L., Jiang H. Selective Hydrogenation of Lignin to Produce Chemical Commodities by Using a Biochar Supported Ni-Mo₂C Catalyst Obtained From Biomass // *Green Chem*. - 2016. - V. 18. -N.14. - P. 4032-4041.

156. Shafaghat H., Sirous Rezaei P., Daud W. M. A. W. Catalytic Hydrogenation of Phenol, Cresol And Guaiacol Over Physically Mixed Catalysts of Pd/C and Zeolite Solid Acids // RSC Advances. - 2015. - V. 5. -N.43. - P. 33990-33998.
157. Zhang X., Zhang Q., Wang T., Ma L., Yu Y., Chen L. Hydrodeoxygenation of Lignin-derived Phenolic Compounds to Hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ Catalysts // Bioresource Technology. - 2013. - V. 134. - P. 73-80.
158. Барышников С.В., Мирошникова А.В., Казаченко А.С., Маляр Ю.Н., Таран О.П., Лавренов А.В., Дьякович Л., Кузнецов Б.Н. Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в среде сверхкритического этанола в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO₂ // Ж. Сибирского Федерального Университета. Химия. - 2019. - Т. 12. -№.4. - С. 550-561.
159. Kim J., Park J., Kim U.-J., Choi J. Conversion of Lignin to Phenol-Rich Oil Fraction under Supercritical Alcohols in the Presence of Metal Catalysts // Energy & Fuels. - 2015. - V. 29. - P. 150721113638005.
160. Kuznetsov B. N., Sharypov V. I., Baryshnikov S. V., Miroshnikova A. V., Taran O. P., Yakovlev V. A., Lavrenov A. V., Djakovitch L. Catalytic Hydrogenolysis of Native and Organosolv Lignins of Aspen Wood to Liquid Products in Supercritical ethanol medium // Catalysis Today. - 2021. -V.379 -P. 114-123
161. Boonyasuwat S., Omotoso T., Resasco D. E., Crossley S. P. Conversion of Guaiacol over Supported Ru Catalysts // Catalysis Letters. - 2013. - V. 143. -N.8. - P. 783-791.
162. Omotoso T., Boonyasuwat S., Crossley S. P. Understanding the role of TiO₂ Crystal Structure on the Enhanced Activity and Stability of Ru/TiO₂ Catalysts for the Conversion of lignin-derived Oxygenates // Green Chemistry. - 2014. - V. 16. -N.2. - P. 645-652.
163. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Kondrasenko A. A., Pestunov A. V., Djakovitch L., Pinel C. Catalytic Peroxide Fractionation Processes for the Green Biorefinery of Wood // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2019. - V. 126. -N.2. - P. 717-735.
164. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Skiba E.A., Tarabanko N.E., Chelbina Y.V., Baybakova O.V., Kuznetsov B.N., Djakovitch L. Processing Pine Wood into Vanillin and Glucose by Sequential Catalytic Oxidation and Enzymatic Hydrolysis // Wood Chemistry and Technology -2017. - V. 37. - P. 43–51.
165. Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Kuznetsova S. A., Malyar Y. N., Yakovlev V. A., Djakovitch L. Green Catalytic Processing of Native and Organosolv Lignins // Catalysis Today. - 2018. - V. 309. - P. 18-30.
166. Wang X.,Rinaldi R. A Route for Lignin and Bio-Oil Conversion: Dehydroxylation of Phenols into Arenes by Catalytic Tandem Reactions // Angewandte Chemie International Edition. - 2013. - V. 52. -N.44. - P. 11499-11503.
167. Wang X.,Rinaldi R. Exploiting H-transfer reactions with RANEY® Ni for Upgrade of Phenolic and Aromatic Biorefinery Feeds Under Unusual, Low-Severity Conditions // Energy & Environmental Science. - 2012. - V. 5. -N.8. - P. 8244-8260.

168. Taran O.P., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Sychev V.V., Kuznetsov B.N. Reductive Fractionation of Larch in a Supercritical Ethanol Medium in the Presence of Bifunctional Ru/C Catalyst and Hydrogen Donor // *Kataliz v Promyshlennosti*. - 2020. - V. 20. -N.2. - P. 127-139.
169. Bulushev D. A., Ross J. R. H. Towards Sustainable Production of Formic Acid // *ChemSusChem*. - 2018. - V. 11. -N.5. - P. 821-836.
170. Oregui-Bengoechea M., Gandarias I., Arias P. L., Barth T. Unraveling the Role of Formic Acid and the Type of Solvent in the Catalytic Conversion of Lignin: A Holistic Approach // *ChemSusChem*. - 2017. - V. 10. -N.4. - P. 754-766.
171. Kuznetsov B. N., Sharypov V. I., Baryshnikov S. V., Miroshnikova A. V., Taran O. P., Yakovlev V. A., Lavrenov A. V., Djakovitch L. Catalytic Hydrogenolysis of Native and Organosolv Lignins of Aspen Wood to Liquid Products in Supercritical Ethanol Medium // *Catalysis Today*. - 2021. - V. 379. - P. 114-123.
172. Alekseeva M. V., Otyuskaya D. S., Rekhtina M. A., Bulavchenko O. A., Stonkus O. A., Kaichev V. V., Zavarukhin S. G., Thybaut J. W., Alexiadis V., Venderbosch R. H., Yakovlev V. A. NiCuMo-SiO₂ Catalyst for Pyrolysis Oil Upgrading: Model Acidic Treatment Study // *Applied Catalysis A: General*. - 2019. - V. 573. - P. 1-12.
173. Wang S., Gao W., Li H., Xiao L.-P., Sun R.-C., Song G. Selective Fragmentation of Biorefinery Corncob Lignin into p-Hydroxycinnamic Esters with a Supported Zinc Molybdate Catalyst // *ChemSusChem*. - 2018. - V. 11. -N.13. - P. 2114-2123.
174. Naidu D. S., Hlangothi S. P., John M. J. Bio-based Products from Xylan: A Review // *Carbohydrate Polymers*. - 2018. - V. 179. - P. 28-41.
175. Du X., Pérez-Boada M., Fernández C., Rencoret J., del Río J. C., Jiménez-Barbero J., Li J., Gutiérrez A., Martínez A. T. Analysis of Lignin–Carbohydrate and Lignin–Lignin Linkages After Hydrolase Treatment of Xylan–Lignin, Glucomannan–Lignin and Glucan–Lignin Complexes from Spruce Wood // *Planta*. - 2014. - V. 239. -N.5. - P. 1079-1090.
176. Sun S., Sun S., Cao X., Sun R. The Role of Pretreatment in Improving the Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Materials // *Bioresource Technology*. - 2016. - V. 199. - P. 49-58.
177. Cao S., Pu Y., Studer M., Wyman C., Ragauskas A. J. Chemical Transformations of *Populus Trichocarpa* During Dilute Acid Pretreatment // *RSC Advances*. - 2012. - V. 2. -N.29. - P. 10925-10936.
178. Bali G., Meng X., Deneff J. I., Sun Q., Ragauskas A. J. The Effect of Alkaline Pretreatment Methods on Cellulose Structure and Accessibility // *ChemSusChem*. - 2015. - V. 8. -N.2. - P. 275-279.
179. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Tarabanko V. E., Yatsenkova O. V., Djakovitch L., Rataboul F. Processes of Catalytic Oxidation for the Production of Chemicals from Softwood Biomass // *Catalysis Today*. - 2021. - V. 375. - P. 132-144.
180. Deuss P. J., Scott M., Tran F., Westwood N. J., de Vries J. G., Barta K. Aromatic Monomers by in Situ Conversion of Reactive Intermediates in the Acid-Catalyzed

- Depolymerization of Lignin // *Journal of the American Chemical Society*. - 2015. - V. 137. -N.23. - P. 7456-7467.
181. Liu X., Li H., Xiao L.-P., Sun R.-C., Song G. Chemodivergent Hydrogenolysis of Eucalyptus Lignin with Ni@ZIF-8 catalyst // *Green Chemistry*. - 2019. - V. 21. - N.6. - P. 1498-1504.
 182. 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. - V. 51. - N.67. - P. 13158-13161.
 183. Lawoko M., Henriksson G., Gellerstedt G. Structural Differences between the Lignin–Carbohydrate Complexes Present in Wood and in Chemical Pulps // *Biomacromolecules*. - 2005. - V. 6. -N.6. - P. 3467-3473.
 184. Aminzadeh S., Zhang L., Henriksson G. A Possible Explanation for The Structural Inhomogeneity of Lignin in LCC Networks // *Wood Science and Technology*. - 2017. - V. 51. -N.6. - P. 1365-1376.
 185. Šturcová A., His I., Apperley D. C., Sugiyama J., Jarvis M. C. Structural Details of Crystalline Cellulose from Higher Plants // *Biomacromolecules*. - 2004. - V. 5. -N.4. - P. 1333-1339.
 186. Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Chudina A. I., Kuznetsov B. N. Experimental and Mathematical Optimization of the Peroxide Delignification of Larch Wood in the Presence of MnSO₄ Catalyst // *Catalysis in Industry*. - 2020. - V. 12. -N.3. - P. 265-272.
 187. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M. T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2016. - V. 55. -N.29. - P. 8164-8215.
 188. Thoorens G., Krier F., Leclercq B., Carlin B., Evrard B. Microcrystalline Cellulose, a Direct Compression Binder in a Quality by Design Environment—A Review // *International Journal of Pharmaceutics*. - 2014. - V. 473. -N.1. - P. 64-72.
 189. Ghanbarzadeh B., Oleyaei S. A., Almasi H. Nano-Structured Materials Utilized in Biopolymer based Plastics for Food Packaging Applications // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. - 2014. - V. 55. - P. 0.
 190. Qaseem M. F., Shaheen H., Wu A.-M. Cell Wall Hemicellulose for Sustainable Industrial Utilization // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2021. - V. 144.- P. 110996.