

УДК 676.1.022.6.001.5

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ БИОМАССЫ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ НА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ, КСИЛОЗУ И ЭНТЕРОСОРБЕНТЫ

© *Б.Н. Кузнецов^{1*}, Н.В. Гарынцева¹, И.Г. Судакова¹, А.М. Скрипников^{1,2}, А.В. Пестунов¹*

¹ *Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: bnk@icct.ru*

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

Впервые предложено осуществлять фракционирование основных компонентов древесины березы на микрокристаллическую целлюлозу, ксилозу и энтеросорбенты путем интеграции гетерогенно-каталитических процессов кислотного гидролиза и пероксидной делигнификации древесной биомассы. Гидролиз гемицеллюлоз древесины в ксилозу проводится при температуре 150 °С в присутствии твердого кислотного катализатора Amberlyst® 15. Затем лигноцеллюлозный продукт гидролиза древесины подвергается пероксидной делигнификации в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии твердого катализатора TiO₂ с получением микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и растворимого органосольвентного лигнина. В установленных оптимальных условиях процесса (100 °С, H₂O₂ – 7,2 мас.%, HCOOH – 37,8 мас.%, гидромодуль 15, продолжительность 4 ч) выход МКЦ достигает 64,5 мас.% и органосольвентного лигнина 11,5 мас.% от массы предгидролизованной древесины. Путем обработки органосольвентного лигнина раствором 0,4% NaHCO₃ или горячей водой получены энтеросорбенты, сорбционная способность которых по метиленовому синему (97,7 мг/г) и желатину (236,7 мг/г) значительно выше, чем коммерческого энтеросорбента «Полифепан» (44 мг/г и 115 мг/г соответственно). Продукты каталитического фракционирования древесины березы охарактеризованы физико-химическими (ИКС, РФА, СЭМ, ГХ) и химическими методами.

Ключевые слова: древесина березы, гидролиз, пероксидная делигнификация, катализаторы, Amberlyst 15, TiO₂, микрокристаллическая целлюлоза, ксилоза, энтеросорбенты.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 21-13-00250, <https://rscf.ru/project/21-13-00250/>.

Введение

В последние годы в мире возрастает интерес к использованию возобновляемого растительного сырья в качестве альтернативы нефти и газа при получении разнообразных химических продуктов [1]. Огромные ресурсы растительной биомассы представлены древесиной. В настоящее время основным направлением химической переработки древесины является получение целлюлозы [2].

Кузнецов Борис Николаевич – заведующий лабораторией «Химия природного органического сырья», доктор химических наук, профессор, e-mail: bnk@icct.ru.

Гарынцева Наталья Викторовна – научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: garyntseva@icct.ru

Судакова Ирина Геннадьевна – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, e-mail: sudakova_irina@mail.ru

Скрипников Андрей Михайлович – младший научный сотрудник, ассистент, e-mail: and-skrpnikov@yandex.ru

Пестунов Андрей Владимирович – аспирант, e-mail: gamlet115@gmail.com

Существующие промышленные технологии производства целлюлозы из древесины основаны на использовании серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих агентов, что приводит к загрязнению окружающей среды [2]. Эти технологии также не обеспечивают утилизацию других основных компонентов древесины – гемицеллюлоз и лигнина.

Разрабатываемые перспективные методы получения целлюлозы из древесины основаны на использовании органических растворителей и мало-

* Автор, с которым следует вести переписку.

токсичных делигнифицирующих агентов. В частности, на уровне полупромышленных установок разрабатываются процессы органосольвентной делигнификации в среде муравьиной или уксусной кислоты [3, 4]. Применение катализаторов позволяет повысить эффективность процессов органосольвентной делигнификации, использовать водно-органические растворители и мягкие условия процесса. В частности, предложено осуществлять пероксидное фракционирование древесины пихты на целлюлозу и органосольвентный лигнин в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора TiO_2 при температуре не выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении [5]. В оптимальных условиях процесса выделяется с высоким выходом целлюлоза, содержащая около 2 мас.% остаточного лигнина и низкомолекулярный органосольвентный лигнин. Растворимые органосольвентные лигнины, в отличие от традиционных технических лигнинов, не содержат серу, имеют относительно небольшую молекулярную массу и достаточно низкое молекулярно-массовое распределение [6], что облегчает их дальнейшую переработку в ценные продукты.

В настоящее время актуальной задачей является создание процессов комплексной переработки всех основных компонентов лигноцеллюлозного сырья в востребованные химические продукты. С этой целью используются процессы каталитического восстановительного и окислительного фракционирования древесной биомассы.

Восстановительное фракционирование биомассы осуществляют при повышенных давлениях в среде водорода или восстанавливающего агента (муравьиная кислота, спирты) в присутствии нанесенных металлических катализаторов (Ru/C, Pd/C, Pt/C, Ni-Ренея, Ni/C, Ni/ Al_2O_3). Основным продуктом таких процессов являются жидкие углеводороды, содержащие фенольные мономеры, димеры и олигомеры [7, 8].

Процессы окислительного фракционирования пероксидом водорода или кислорода проводят в водно-органических или водных средах в присутствии таких катализаторов, как минеральные кислоты (H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4), неорганические соли и оксиды ($MnSO_4$, $FeSO_4$, $CoCl_2$, TiO_2 , ZnO и др.) [9-11].

Состав продуктов каталитического фракционирования древесины определяется не только условиями осуществления процесса (природа катализатора, реакционная среда, температура, продолжительность и т.д.), но и природой древесного сырья. Отдельные виды древесины могут отличаться по содержанию основных компонентов, структуре лигнина и гемицеллюлоз.

Ранее нами разработан метод экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины лиственницы с получением дигидрокверцетина, арабиногалактана, микрокристаллической целлюлозы и органосольвентного лигнина [12].

В настоящей работе в качестве исходного сырья использовали древесину березы, которая относится к одному из основных видов деревьев, произрастающих на территории РФ. В древесине березы содержится 25–30 мас.% гемицеллюлоз, которые представлены в основном глюконооксианами [13].

Нами предложен новый подход к гетерогенно-каталитическому фракционированию биомассы древесины березы на микрокристаллическую целлюлозу, ксилозу и энтеросорбенты, основанный на интеграции стадий гидролиза гемицеллюлоз в присутствии кислотного катализатора Amberlyst 15 и пероксидной делигнификации лигноцеллюлозного продукта гидролиза в среде «муравьиная кислота – вода – катализатор TiO_2 ». Продукты фракционирования древесины охарактеризованы физико-химическими и химическими методами.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали опилки средней стволовой части древесины березы (*Betula Pendula*), произрастающей в окрестностях Красноярска (фракция 2–5 мм). Химический состав древесины березы (мас.%): целлюлоза – 46.8; лигнин – 21.7; гемицеллюлозы – 27.3; экстрактивные вещества – 3.2; зола – 0.6 был определен с использованием общепринятых методик в химии древесины [14].

Воздушно-сухую древесину березы перед гидролизом подвергали механической активации в планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 мин при центробежном ускорении, развиваемом мелящими телами, 60 г. Планетарная мельница оснащена двумя барабанами, вращающимися вокруг центральной оси и одновременно вокруг собственных осей в противоположном направлении. В барабаны объемом 50 мл загружали по 5 г древесных опилок (фракция 2–5 мм) и мелющие тела (стальные шарики диаметром 3–8 мм) в количестве 18 шт.

Гидролиз гемицеллюлоз активированной древесины березы проводили при температурах 110, 130, 150, 170 $^\circ\text{C}$ во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат. Скорость вращения автоклава составляла 11 об/мин.

Смесь древесины и твердого катализатора помещали в пробирку и заливали дистиллированной водой. Массовое содержание древесины в воде – 41 г/л. Отношение массы твердого катализатора к массе древесины составляло 1 : 1.

По истечении заданного времени реактор охлаждали и отфильтровывали негидролизованную древесину и катализатор на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом, промывали водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103 °С. После гидролиза масса твердого катализатора вычиталась из массы твердого остатка лигноцеллюлозного продукта.

В процессах гидролиза древесины березы использовали коммерческие катализаторы Amberlyst® 15 (*Acrosorganics*) и КУ-2-8 (*ThermaxLtd.*)

Катализатор Amberlyst® 15 представляет собой макропористую ионообменную смолу на основе сополимера стирола и дивинилбензола. Размер частиц 0.45–0.60 мм.

КУ-2-8 – ионообменная смола на основе сополимера стирола-дивинилбензола. Представляет собой нерастворимую в воде матрицу из высокомолекулярного и многофункционального полимера, в состав которого входят кислотные сульфогруппы, способные к ионному обмену. Размер частиц – 0.315–1.25 мм.

Выбор данных ионообменных смол обусловлен тем, что они широко применяются в гидролизе различных дисахаридов, а также полисахаридов, таких как целлюлоза и гемицеллюлозы [15, 16].

Каталитическую пероксидную делигнификацию лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины проводили в стеклянном реакторе объемом 250 см³, оборудованном механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, по методике, описанной в [17]. В стеклянный реактор помещали 10 г древесных опилок, затем добавляли смесь муравьиной кислоты (ОСЧ, Экос-1, Россия), пероксида водорода (ОСЧ, Экос-1, Россия), дистиллированной воды и катализатора. Реакционную смесь интенсивно перемешивали (700 об/мин) при температуре 100 °С в течение 4 ч. Состав реакционной смеси варьировали в интервале: пероксид водорода 4–10 мас.%, муравьиная кислота 30–50 мас.%, при постоянном гидромодуле 15. После окончания реакции твердый продукт отделяли от реакционного раствора фильтрованием под вакуумом с использованием воронки Бюхнера, промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °С до постоянного веса. Отработанный варочный раствор упаривали (отгоняли муравьиную кислоту), добавляли к кубовому остатку пятикратный избыток воды и осаждали лигнин.

В качестве катализатора пероксидной делигнификации использовали коммерческий TiO₂ (DuPont, США). Количество катализатора во всех экспериментах составляло 1% от массы древесины. Катализатор TiO₂ имеет фазовый состав: рутил 92%, анатаз 8%, средний размер частиц около 10 μm, площадь поверхности по БЭТ 3 м²/г.

Энтеросорбенты получали обработкой органосольвентного лигнина 0.4% NaHCO₃ в течение 15 мин и обработкой горячей водой (80 °С) в течение 15 мин. Очистку энтеросорбентов проводили диализом в целлофановых диализных пакетах марки MF-505-46 MFPI (США) с размером пор 0.1 мкм в течение 10 ч при ежечасной замене воды.

Адсорбционную способность полученных из лигнина сорбентов по метиленовому синему и желатину определяли по методикам, описанным в [18].

Регистрацию ИК-спектров в области 4000–400 см⁻¹ осуществляли на ИК-фурье-спектрометре Tensor 27 фирмы Bruker. Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 5 мг образца в матрице бромистого калия.

Рентгенограмму целлюлозы получали с использованием дифрактометра PANalytical X'PertPro с излучением CuKα (λ = 0.154 нм). Съемку проводили в интервале углов 2θ от 10 до 50° с шагом 0.01° на образце целлюлозы в кювете диаметром 2.5 см.

Морфологию образцов целлюлозы характеризовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе SEM TM-1000 HITACHI (Япония). Съемку выполняли при увеличении до 10 000 раз с разрешением 35 нм.

Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась капиллярная колонка VF-624ms длиной 30 м, внутренним диаметром – 0.32 мм. Условия хроматографирования: газ носитель – гелий; температура инжектора 250 °С; начальная температура колонки

50 °С (5 мин), подъем температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка при 180 °С – 37 мин. Температура детектора 280 °С. Продолжительность хроматографического разделения моносахаров составляла 55 мин. Для регистрации выхода олигосахаров после 55 мин анализа поднимали температуру до 250 °С (10 °С/мин) и выдерживали колонку при данной температуре 30 мин. Общее время анализа при этом составляло 92 мин.

Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [19] с образованием триметилсилильных производных. В качестве силилирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина, а в качестве внутреннего стандарта – сорбит. Полученная хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаров. Идентификацию пиков проводили, используя ранее установленные для данных условий хроматографирования значения времени удерживания t_R таутомерных форм моносахаров. Рассчитывали отношение площадей каждого характеристического пика моносахарида к площади пика внутреннего стандарта (S_i/S_{ct}). По этим соотношениям с помощью градуировочного графика находили массу каждого моносахарида в пробе гидролизата.

Результаты и обсуждения

Гидролиз гемицеллюлоз древесины березы с использованием твердых кислотных катализаторов

Среди древесных пород, произрастающих в России, в древесине березы содержится наибольшее количество гемицеллюлоз (до 30% мас.). Гемицеллюлозы в древесине березы представлены в основном глюкуроноксилами, в состав которых входит около 80% ксилана, 10% глюкоана и 6% уронового ангидрида [20].

Для обеспечения селективной деполимеризации гемицеллюлоз необходимо подобрать условия гидролиза древесины, при которых сводятся к минимуму превращения других древесных компонентов. Подбор катализаторов является одним из основных направлений усовершенствования гидролиза полисахаридов [21–23]. Преимущества использования твердых кислотных катализаторов заключаются в экологической безопасности, отсутствии коррозионной активности и дополнительных затрат на нейтрализацию реакционных растворов.

С целью подбора наиболее эффективного катализатора гидролиза гемицеллюлоз древесины березы сопоставлена активность различных твердых кислотных катализаторов Amberlyst®15 и КУ-2-8 при температуре 110–170 °С.

Известно [24], что при гетерогенно-каталитическом гидролизе растительного сырья трудно обеспечить эффективный контакт твердого катализатора с твердым реагентом. Для увеличения площади контакта древесные опилки подвергли измельчению и механической активации в мельнице АГО-2. В результате тонкого механического размола древесина березы стала более мелкодисперсной и однородной. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что средний размер ее частиц уменьшился с 2–5 мм до 0.1–0.25 мм.

При гидролизе древесины в мягких условиях происходит деполимеризация гемицеллюлоз. Изучено влияние температуры гидролиза древесины березы на содержание ксилозы (рис. 1а) и глюкозы (рис. 1б) в гидролизатах. Твердые кислотные катализаторы мало активны при температурах 110–130 °С и проявляют максимальную активность при различных температурах: Amberlyst®15 – при 150 °С, КУ-2-8 – при 170 °С. Максимальное содержание ксилозы (7,2 г/л) достигается в присутствии катализатора Amberlyst®15 при температуре 150 °С.

Такое содержание ксилозы сопоставимо с полученным при гидролизе древесины березы 2% H₂SO₄ при температуре 100 °С и атмосферном давлении в течение 5 ч [25].

Повышение температуры процесса до 170 °С сопровождается гидролизом аморфной части целлюлозы, что приводит к увеличению содержания глюкозы до 1.5 г/л, поэтому дальнейшее увеличение температуры гидролиза является нецелесообразным, так как приведет к уменьшению выхода целевого продукта – целлюлозы при дальнейшей делигнификации лигноцеллюлозы древесины березы.

В отсутствие катализаторов гидролиз древесины березы в выбранных условиях практически не протекает. При повторном использовании катализатора Amberlyst®15 наблюдается снижение его активности, в то время как активность катализатора КУ-2-8 остается неизменной.

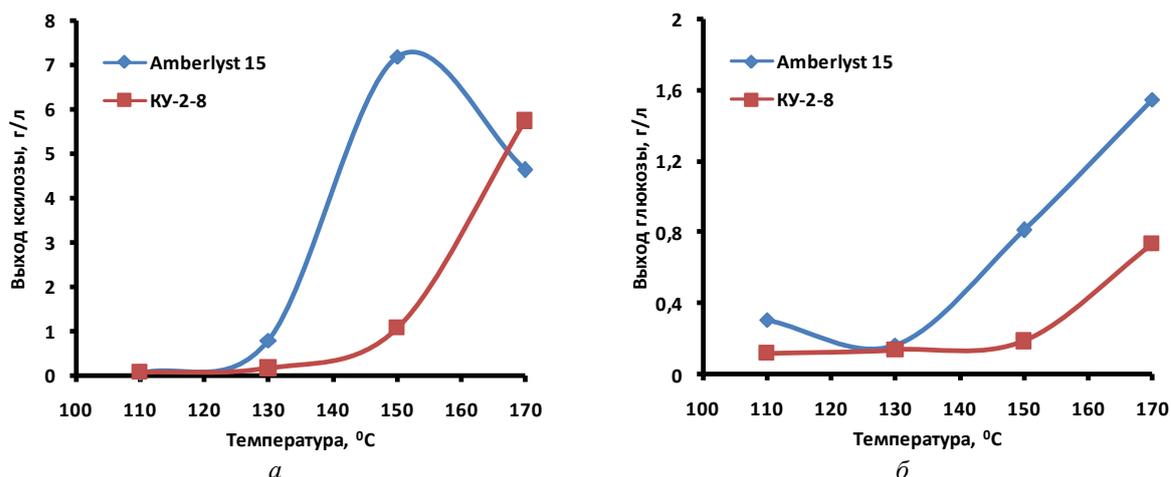


Рис. 1. Влияние температуры на выход ксилозы (а) и глюкозы (б) при гидролизе гемицеллюлоз древесины березы в присутствии твердых кислотных катализаторов Amberlyst®15 и КУ-2-8 (продолжительность – 1 ч, гидромодуль – 24)

Пероксидная делигнификация лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины березы

Полученный после предгидролиза древесины березы (катализатор Amberlyst®15, температура 150 °С, продолжительность 1 ч) лигноцеллюлозный продукт имеет следующий химический состав: целлюлоза – 61.2 мас.%, лигнин – 27.3 мас.%, остаточные гемицеллюлозы – 9.5 мас.%.

С целью подбора условий пероксидной делигнификации не содержащей гемицеллюлоз древесины березы, которые обеспечивают максимальные выходы качественной целлюлозы и растворимого органосольвентного лигнина, проведена математическая оптимизация данного процесса.

Результаты по изучению делигнификации различных пород древесины в среде уксусной и муравьиной кислот, полученные нами ранее и представленные в работах [5, 12, 26], указывают на то, что практически полное удаление лигнина из древесины происходит при температуре 100 °С, продолжительности 4 ч, гидромодуле 15 и содержании TiO₂ 1% мас. Поэтому данные условия были выбраны для осуществления процесса пероксидной делигнификации предгидролизованной древесины березы.

Для оптимизации процесса пероксидной каталитической делигнификации предгидролизованной древесины березы было изучено влияние концентрации пероксида водорода и муравьиной кислоты на выход целлюлозного продукта и органосольвентного лигнина.

Оптимизацию процесса осуществляли с использованием обобщенного параметра оптимизации (Wa), включающего в себя следующие выходные параметры: Y_1 – выход целлюлозного продукта, мас.%; Y_2 – содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, мас.%, Y_3 – выход органосольвентного лигнина. Веса этих параметров (δ) распределены по их сравнительной важности при оценке результатов процесса в целом (табл. 1). Значения выходных параметров, представленных в таблице, представляют собой среднее значение трех экспериментов.

В качестве переменных факторов использовали: X_1 – концентрация HCOOH (30–50) мас.% в реакционной среде; X_2 – концентрация H₂O₂ в реакционной среде (4–10), мас.%. Фиксированные параметры: температура 100 °С, продолжительность 4 ч и гидромодуль процесса – 15.

Оптимизация проведена с использованием полного факторного эксперимента типа 3², где 2 – это количество переменных факторов (концентрация HCOOH и H₂O₂), 3 – уровни варьирования факторов (нижний, основной и верхний) [27].

Значение обобщенного параметра оптимизации вычисляли по формуле

$$Wa = \frac{\sum_{j=1}^p \delta_j dj}{\sum_{j=1}^p \delta_j},$$

где δ_j – веса выходных параметров; dj – частная функция полезности, которая рассчитывается по уравнению:

$$dj = \frac{\phi_0(x) - y_j^{(-)}}{y_j^{(+)} - y_j^{(-)}}$$

где $\phi_0(x)$ – отклик выходного параметра y_j в точке x ; $y_j^{(+)}$ и $y_j^{(-)}$ соответственно лучшие и худшие значения выходного параметра в пределах изученной области.

Результаты реализации матрицы планирования приведены в таблице 1.

Поверхность отклика обобщенного параметра оптимизации, полученная с использованием программы Statgraphics [28], представлена на рисунке 2.

Оптимальные условия фракционирования предгидролизованной древесины березы, отвечающие условиям оптимизации: $Y_1 \rightarrow \max$, $Y_2 \rightarrow \max$, $Y_3 \rightarrow \max$ соответствуют следующим значениям факторов: $X_1 - 7.2$ мас.%; $X_2 - 37.8\%$. При оптимальных условиях процесса пероксидной делигнификации древесины березы, не содержащей гемицеллюлоз, выход целлюлозы достигает 64.8%, а растворимого лигнина – 11.5% от массы лигноцеллюлозного продукта.

Целлюлоза, полученная в оптимальных условиях пероксидной делигнификации твердого продукта гидролиза древесины березы, содержит небольшое количество остаточных гемицеллюлоз и лигнина: 4.8 и 1.8 мас.% соответственно.

В ИК-спектре полученной целлюлозы (рис. 3) присутствуют характеристические полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям –ОН-групп, связанных водородными связями, при 3364 см^{-1} ; валентным колебаниям –СН-групп при 2901 см^{-1} ; –СН деформационным колебаниям при 1431 см^{-1} ; С–О–С асимметричным колебаниям при 1163 см^{-1} ; колебаниям глюкозного кольца (асимметричные) в области 1110 см^{-1} ; колебаниям β -гликозидных связей между единицами глюкозы в целлюлозе при 897 см^{-1} [29, 30].

Наличие полосы поглощения при 1727 см^{-1} соответствующей валентным колебаниям связи С=О в карбоксильных группах гемицеллюлоз [30] указывает на присутствие в выделенной целлюлозе остаточных гемицеллюлоз. Отсутствие полос поглощения, характерных для фенолпропановых единиц лигнина ($1605-1593$, $1515-1495$ и $1470-1460 \text{ см}^{-1}$), свидетельствует о протекании глубокой окислительной деструкции лигнина в условиях пероксидной делигнификации в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора TiO_2 .

Таблица 1. Матрица оптимизации процесса фракционирования предгидролизованной древесины березы и результаты ее реализации с использованием обобщенного параметра оптимизации Wa

| | X ₁ | X ₂ | Y ₁ | Y ₂ | Y ₃ | d ₁ | d ₂ | d ₃ | Wa |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| 1 | 30 | 4 | 75.8 | 80.2 | 4.5 | 0.9875 | 0.0166 | 0.25 | 0.3291 |
| 2 | 40 | 4 | 73.5 | 82.5 | 5.4 | 0.8437 | 0.2083 | 0.34 | 0.4037 |
| 3 | 50 | 4 | 70.8 | 84 | 6.8 | 0.6750 | 0.3333 | 0.48 | 0.4713 |
| 4 | 30 | 7 | 66.3 | 89.2 | 9.2 | 0.3937 | 0.7666 | 0.72 | 0.6653 |
| 5 | 40 | 7 | 64.5 | 91.8 | 11.5 | 0.2812 | 0.9833 | 0.95 | 0.8162 |
| 6 | 50 | 7 | 63.9 | 91.4 | 9 | 0.2437 | 0.9500 | 0.7 | 0.6877 |
| 7 | 30 | 10 | 63.3 | 85.3 | 3.5 | 0.2062 | 0.4416 | 0.15 | 0.2636 |
| 8 | 40 | 10 | 60.9 | 84.8 | 3 | 0.0562 | 0.4000 | 0.1 | 0.1948 |
| 9 | 50 | 10 | 60.2 | 80.8 | 2.5 | 0.0125 | 0.0666 | 0.05 | 0.0476 |
| Y(-) | | | 60 | 80 | 2 | | | | |
| Y(+) | | | 76 | 92 | 12 | | | | |
| δ | | | 0.5 | 0.8 | 1 | | | | |

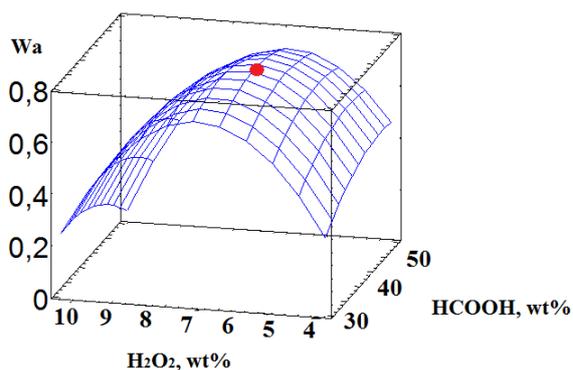


Рис. 2. Поверхность отклика обобщенного параметра оптимизации (Wa) процесса пероксидной делигнификации лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины березы

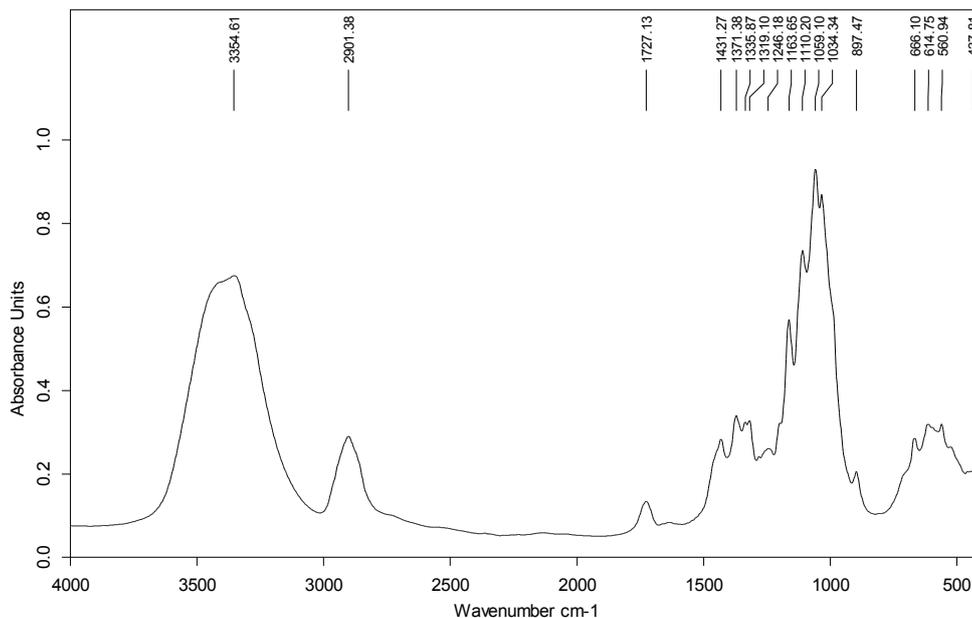


Рис. 3. ИК-спектр целлюлозы, полученной в оптимальных условиях каталитической пероксидной делигнификации лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины березы

Методом РФА (рис. 4) установлено, что элементарная ячейка образца целлюлозы, полученного из древесины березы, идентична моноклинной элементарной ячейке целлюлозы I [31]. Индекс кристалличности целлюлозы, рассчитанный из отношения высоты между интенсивностью кристаллического пика ($I_{002} - I_{AM}$) и общей интенсивностью (I_{002}) после вычитания фонового сигнала, измеренного без целлюлозы согласно [32], составляет 0.70.

На рисунке 5а представлено СЭМ-изображение образца исходной древесины березы. На снимке четко различима микроструктура древесины, видны окаймленные поры в стенках волокон либриформа, поверхность частиц неоднородная. Образец целлюлозы (рис. 5б), состоит из микрофибрилл, некоторые из них собраны в пучки. Их поверхность гладкая и однородная, вероятно, в результате удаления экстрактивных веществ, лигнина и гемицеллюлоз.

В таблице 2 приведены основные характеристики целлюлозы из древесины березы и промышленной микрокристаллической целлюлозы Vivapur 101.

Таким образом, в результате выполненного исследования показана возможность выделения из предгидролизованной древесины березы целлюлозы с надмолекулярной структурой и функциональным составом, характерными для микрокристаллической целлюлозы.

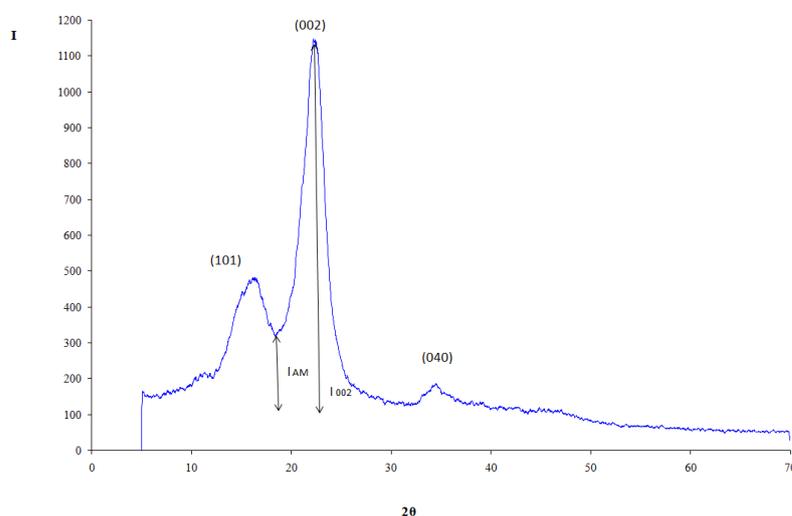


Рис. 4. Дифрактограмма целлюлозы, полученной в оптимальных условиях каталитической пероксидной делигнификации продукта гидролиза древесины березы

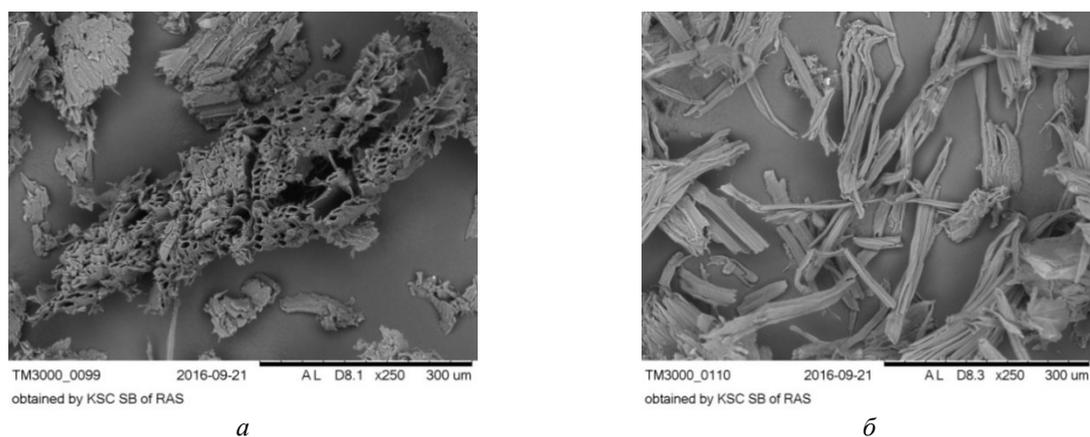


Рис. 5. СЭМ-изображения исходной древесины березы (а) и полученной из нее целлюлозы (б)

Таблица 2. Характеристики полученной целлюлозы древесины березы и промышленной микрокристаллической целлюлозы Vivapur 101

| Образец | Химический состав, мас.% | | | Индекс кристалличности | L ₀₀₂ , нм |
|------------------|--------------------------|--------|-----------------|------------------------|-----------------------|
| | Целлюлоза | Лигнин | Гемичеселлюлозы | | |
| Целлюлоза березы | 92.4 | 1.8 | 4.8 | 0.70 | 3.6 |
| Vivapur 101 | 94.8 | – | 5.2 | 0.75 | 3.5 |

Лигнин, полученный в оптимальных условиях процесса каталитической пероксидной делигнификации предгидролизованной древесины березы, представляет собой мелкодисперсный порошок светло-коричневого цвета, плотностью 1.23 г/см³, средневесовой молекулярной массой (M_w) 1702 Да и степенью полидисперсности 2.11. Удельная поверхность S_{ВЕТ} – 29.8 м²/г, общий объем пор – 0.012 см³/г, средний диаметр пор – 3.7 нм.

Ранее [33] была показана возможность получения из органосольVENTных лигнинов эффективных энтеросорбентов. Для повышения сорбционной способности органосольVENTных лигнинов использовали их обработку 0.4% NaHCO₃ или горячей водой.

При изучении сорбционной активности полученных энтеросорбентов, по аналогии с [18], в качестве маркеров использовали вещества разной молекулярной массы и химической природы. Йод и метиленовый синий моделируют класс низкомолекулярных токсикантов, а желатин – белковосвязывающую активность в сорбции патологических агентов белковой природы (микроорганизмы и их токсины, «молекулы средней массы» и биоактивные кишечные полипептиды эндогенного происхождения) [18].

Результаты по определению адсорбционной способности образцов сорбентов, полученных из органосольVENTного лигнина древесины березы, приведены в таблице 3. В качестве образца сравнения использован промышленный препарат «Полифепан» (ЗАО «Сайнтек» г. Санкт-Петербург).

Все энтеросорбенты, полученные из органосольVENTного лигнина березы, отличаются высокой сорбционной активностью по отношению к йоду, метиленовому синему и желатину. Обнаружено, что сорбционная способность по йоду, характеризующая микропористую структуру сорбента, мало зависит от способа обработки лигнина и составляет 38.3–42.8%. Это сопоставимо с адсорбционной способностью энтеросорбента «Полифепан» 38.7%.

Однако способ обработки органосольVENTного лигнина оказывает существенное влияние на адсорбционную способность полученных сорбентов по метиленовому синему и желатину, характеризующую наличие мезопор. Образец лигнина, обработанный 0.4% раствором NaHCO₃, имеет более высокую адсорбционную способность по этим веществам по сравнению с сорбентом, обработанным горячей водой. Причем оба из них проявляют гораздо более высокую адсорбционную активность, по сравнению с коммерческим энтеросорбентом «Полифепан» (табл. 3).

Согласно фармакологическим нормативам, содержание водорастворимых веществ в энтеросорбентах не должно превышать 5%. Приведенные в таблице 4 данные свидетельствуют, что этому требованию удовлетворяет энтеросорбент, полученный при обработке лигнина березы бикарбонатом натрия.

Полученные из лигнина древесины березы энтеросорбенты имеют хорошие перспективы использования в медицине и ветеринарии.

Таблица 3. Сорбционные характеристики образцов энтеросорбентов из органосольventного лигнина древесины березы

| Энтеросорбент | Сорбция маркеров | | |
|--|--------------------|----------|---------------|
| | I ₂ , % | МС, мг/г | Желатин, мг/г |
| Исходный лигнин березы | 20.3 | 56.2 | 110.5 |
| Лигнин березы обработанный 0.4% NaHCO ₃ | 38.3 | 97.7 | 236.7 |
| Лигнин березы, обработанный горячей H ₂ O | 42.8 | 72.6 | 199.5 |
| Полифепан | 38.7 | 44.0 | 115.0 |

Таблица 4. Влияние способа обработки лигнина древесины березы на выход энтеросорбентов и содержание в них водорастворимых и зольных веществ

| Способ обработки лигнина | Характеристики сорбентов, мас. % | | |
|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------|
| | Выход | Содержание водорастворимых веществ | Зольность |
| Отсутствует | – | 15.3 | 0.15 |
| Раствор 0.4% NaHCO ₃ | 64.8 | 4.3 | 0.19 |
| Горячая вода | 89.4 | 6.1 | 0.15 |

С учетом полученных результатов предложено осуществлять комплексную переработку основных компонентов древесины березы путем каталитического фракционирования ее биомассы на микрокристаллическую целлюлозу, ксилозу и энтеросорбенты (рис. 6). Фракционирование древесной биомассы основано на интеграции гетерогенно-каталитических процессов гидролиза гемицеллюлоз с получением ксилозы и пероксидной делигнификации не содержащей гемицеллюлоз древесины с получением микрокристаллической целлюлозы и растворимого органосольventного лигнина. При гидролизе гемицеллюлоз используется твердый кислотный катализатор Amberlyst®15, который проявил наиболее высокую активность среди изученных катализаторов и при температуре 150 °С и обеспечил высокое содержание ксилозы в гидролизатах (7.2 г/л). Путем пероксидной делигнификации лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины березы в среде «муравьиная кислота – вода» при температуре 100 °С в присутствии твердого катализатора TiO₂ получена микрокристаллическая целлюлоза и растворимый органосольventный лигнин, выходы которых составили, соответственно, 64.5 и 11.5% от массы предгидролизованной древесины. Органосольventный лигнин после обработки раствором 0.4% NaHCO₃ или горячей водой может использоваться в качестве более эффективного энтеросорбента, чем коммерческий энтеросорбент «Полифепан», получаемый из гидролизного лигнина.

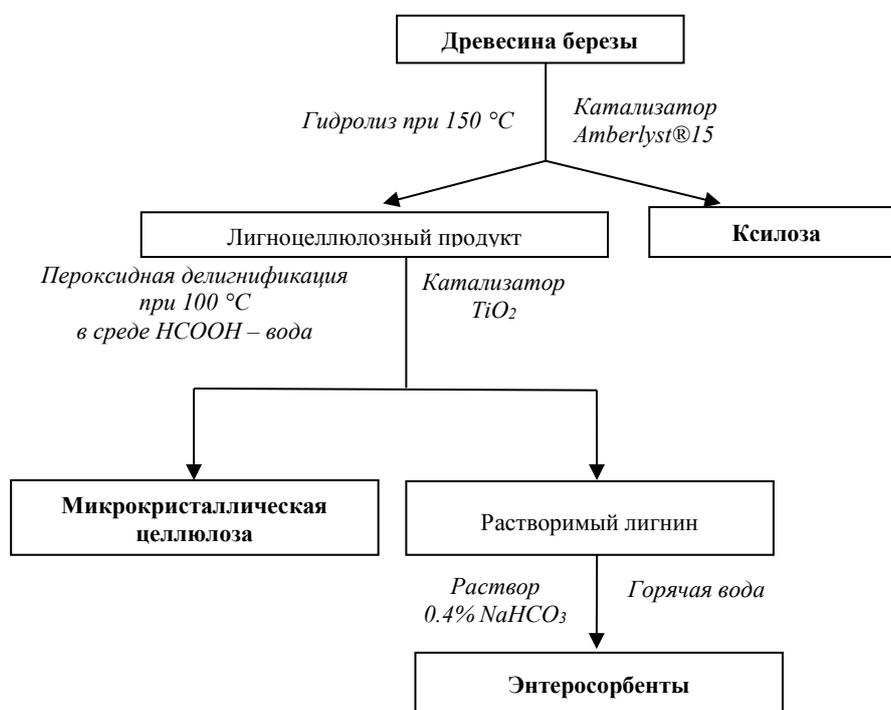


Рис. 6. Каталитическое фракционирование биомассы древесины березы

Заключение

Предложено осуществлять фракционирование биомассы древесины березы на микрокристаллическую целлюлозу, ксилозу и энтеросорбенты путем интеграции процессов гидролиза гемицеллюлоз и пероксидной делигнификации лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины с использованием гетерогенных катализаторов. Для интенсификации этих процессов осуществлен подбор эффективных твердых катализаторов. Оптимизированы условия проведения процессов гидролиза гемицеллюлоз древесины березы, пероксидной делигнификации лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины и экстракции органосольventного лигнина. Состав и строение твердых и растворимых продуктов фракционирования древесины березы установлены физико-химическими (ИКС, РФА, СЭМ и ГХ) и химическими методами.

Список литературы

1. Cherubini F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals // *Energy Conversion and Management*. 2010. Vol. 51. Pp. 1412–1421. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.
2. Bajpai P. *Biorefinery in the pulp and paper industry*. Elsevier, 2013. 114 p. DOI: 10.1016/C2012-0-06724-5.
3. *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Ed. Raymond A. Young and Masood Akhtar. John Wiley&Sons, Inc. 1998. 577 p.
4. Ferrer A., Vega A., Rodriguez A., Ligeró P., Jimenez L. Milox fractionation of empty fruit bunches from *Elaeis guineensis* // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102. Pp. 9755–9762.
5. Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Чудина А.И., Маляр Ю.Н., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора TiO_2 // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2019. Т. 12, №4. С. 522–535. DOI: 10.17516/1998-2836-0148.
6. Kuznetsov B.N., Malyar Yu.N., Kuznetsova S.A., Grishechko L.I., Kazachenko A.S., Levdansky A.V., Pestunov A.V., Boyandin A.N., Celzard A. Isolation, study and application of organosolv lignins (Review). *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2016. Vol. 9, no. 4. Pp. 454–482. DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-454-482.
7. Liu X., Feng Sh., Fang Q., Jiang Zh., Hu Ch. Reductive catalytic fractionation of lignin in birch sawdust to monophenolic compounds with high selectivity // *Molecular Catalysis*. 2020. Vol. 495. 111164. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111164.
8. Казаченко А.С., Барышников С.В., Чудина А.И., Маляр Ю.Н., Сычев В.В., Таран О.П., Дьякович Л., Кузнецов Б.Н. Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в сверхкритическом этаноле в присутствии бифункционального катализатора Ru/C // *Химия растительного сырья*. 2019. №2. С. 15–26. DOI: 10.14258/jcrpm.2019025108.
9. Dussan K., Girisuta B., Haverty D., Leahya J.J., Hayes M.H.B. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 111. Pp. 374–384. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.04.039.
10. Ma R., Xu Y., Zhang X. Catalytic oxidation of biorefinery lignin to value-added chemicals to support sustainable biofuel production // *ChemSusChem*. 2015. Vol. 8. Pp. 24–51. DOI: 10.1002/cssc.201402503.
11. Ramadoss G., Muthukumar K. Influence of dual salt on the pretreatment of sugarcane bagasse with hydrogen peroxide for bioethanol production // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 260. Pp. 178–187. DOI: 10.1016/j.cej.2014.08.006.
12. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Levdansky V.A., Ivanchenko N.M., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials // *Wood Science and Technology*. 2018. Vol. 52. Pp. 1377–1394. DOI: 10.1007/s00226-018-1029-7.
13. Borrega M., Nieminen K., Sixta H. Effects of hot water extraction in a batch reactor on the delignification of birch wood // *BioResources*. 2011. Vol. 6, no. 2. Pp. 1890–1903.
14. Sjöström E., Alern R. *Analytical Methods of Wood Chemistry. Pulping and Papermaking*, Springer-Verlag, 1999. 318 p.
15. Vilcoq L., Castilho P., Carvalheiro F., Duarte L. Hydrolysis of Oligosaccharides Over Solid Acid Catalysts: A Review // *ChemSusChem*. 2014. Vol. 7, Pp. 1010–1019. DOI: 10.1002/cssc.201300720.
16. Hu L., Lin L., Wu Z., Zhou S., Liu S. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. Vol. 174–175. Pp. 225–243.
17. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Чудина А.И., Кузнецов Б.Н. Закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии сернокислотного катализатора // *Химия растительного сырья*. 2018. №4. С. 63–71. DOI: 10.14258/jcrpm.2018044079.
18. Reshetnikov V.I. Evaluation of the adsorption capacity of enterosorbents and related medicinal preparations // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2003. Vol. 37, no. 5. Pp. 246–251.
19. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses // *J. Chromatogr. B*. 2011. Vol. 879. Pp. 1226–1240. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.11.013.
20. Testova L., Vilonen K.M., Pynnönen H., Tenkanen M. Isolation of hemicelluloses from birch wood: distribution of wood components and preliminary trials in dehydration of hemicelluloses // *Lenzinger Berichte*. 2009. Vol. 87. Pp. 58–65.
21. Degirmenci V., Uner D., Cinlar B et al. Sulfated zirconia modified SBA-15 catalysts for cellobiose hydrolysis // *Catalysis Letters*. 2011. Vol. 141. Pp. 33–42. DOI: 10.1007/s10562-010-0466-1.

22. Wu C., Bing L., Li S., Yu D., Wang D. Effect of coagulating agents on lignin and oligosaccharide contents in pre-hydrolysis liquor obtained in the production of dissolving pulp from poplar residual slabs // *BioResources*. 2016. Vol. 11, no. 1. Pp. 87–94. DOI: 10.15376/biores.11.1.87-94.
23. Nakajima K., Okamura M., Kondo, et al. Amorphous carbon bearing sulfonic acid groups in mesoporous silica as a selective catalyst // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. Pp. 186–193. DOI: 10.1021/cm801441c.
24. Кузнецов Б.Н., Яценкова О.В., Чудина А.И., Скрипников А.М., Козлова С.А., Гарынцева Н.В., Чесноков Н.В. Влияние механической и химической активации микрокристаллической целлюлозы на ее строение и реакционную способность в гидролизе с твердым кислотным катализатором SBA-15 // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2014. Т. 7, №1. С. 122–133.
25. Яценкова О.В., Чудина А.И., Скрипников А.М., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Влияние концентрации сернокислотного катализатора на гидролиз гемицеллюлоз древесины березы // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2015. Т. 8, №2. С. 211–221. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-211-221.
26. 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. Vol. 375. Pp. 132–144. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.05.044.
27. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. URL: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. DOI: 10.18434/M32189.
28. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. 2-е изд., дополненное. Красноярск, 2012. 270 с.
29. Adel A.M., Abd El-Wahab Z.H., Ibrahim A.A., Al-Shemy M.T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties // *Carbohydrate Polymers*. 2001. Vol. 83, no. 2. Pp. 676–687. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.08.039.
30. Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih S (ed) *International Conference on Innovative Technologies (IN-TECH 2012)*, Rejeka, Croatia, 2012. Pp. 45–68.
31. Nishiyama Y., Langan P, Chanzy H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. Pp. 9074–9082. DOI: 10.1021/ja0257319.
32. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance // *Biotechnol Biofuels*. 2010. Vol. 3. 10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.
33. Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Свойства энтеросорбентов, полученных из уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2011. Т. 4, №2. С. 121–126.

Поступила в редакцию 20 сентября 2021 г.

После переработки 15 ноября 2021 г.

Принята к публикации 16 ноября 2021 г.

Для цитирования: Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Скрипников А.М., Пестунов А.В. Гетерогенно-каталитическое фракционирование биомассы древесины березы на микрокристаллическую целлюлозу, кислоту и энтеросорбенты // *Химия растительного сырья*. 2021. №4. С. 95–107. DOI: 10.14258/jcrpm.20210410504.

Kuznetsov B.N.^{1*}, Garyntseva N.V.¹, Sudakova I.G.¹, Skripnikov A.M.^{1,2}, Pestunov A.V.¹ HETEROGENEOUS CATALYTIC FRACTIONATION OF BIRCH-WOOD BIOMASS INTO MICROCRYSTALLINE CELLULOSE, XYLOSE AND ENTEROSORBENTS

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, (Russia), e-mail: bnk@icct.ru

²Siberian Federal University, pr. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

For the first time, it was proposed to fractionate the main components of birch wood into microcrystalline cellulose, xylose and enterosorbents by integrating heterogeneous catalytic processes of acid hydrolysis and peroxide delignification of wood biomass. The hydrolysis of wood hemicelluloses into xylose is carried out at a temperature of 150 °C in the presence of a solid acid catalyst Amberlyst® 15. Then the lignocellulosic product undergoes peroxide delignification in a "formic acid – water" medium in the presence of a solid TiO₂ catalyst to obtain microcrystalline cellulose (MCC) and soluble lignin. Under the determined optimal conditions (100 °C, H₂O₂ – 7.2 wt.%, HCOOH – 37.8 wt.%, LWR 15, time 4 h), the yield of MCC reaches 64.5 wt.% and of organosolvent lignin 11.5 wt% from the weight of prehydrolyzed wood. By the treatment of organosolvent lignin with a solution of 0.4% NaHCO₃ or hot water the enterosorbents were obtained, whose sorption capacity for methylene blue (97.7 mg/g) and gelatin (236.7 mg/g) is significantly higher than that of the commercial enterosorbent Polyphedan (44 mg/g and 115 mg/g, respectively). The products of catalytic fractionation of birch wood are characterized by physicochemical (FTIR, XRD, SEM, GC) and chemical methods.

Keywords: birch wood, hydrolysis, peroxide delignification, catalysts, Amberlyst® 15, TiO₂, microcrystalline cellulose, xylose, enterosorbents.

References

1. Cherubini F. *Energy Conversion and Management*, 2010, vol. 51, pp. 1412–1421. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.
2. Bajpai P. *Biorefinery in the pulp and paper industry*. Elsevier, 2013, 114 p. DOI: 10.1016/C2012-0-06724-5.
3. *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Ed. Raymond A. Young and Masood Akhtar. John Wiley&Sons, Inc. 1998. 577 p.
4. Ferrer A., Vega A., Rodriguez A., Ligerio P., Jimenez L. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, pp. 9755–9762.
5. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Chudina A.I., Malyar Yu.N., Kuznetsov B.N. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2019, vol. 12, no. 4, pp. 522–535. DOI: 10.17516/1998-2836-0148. (in Russ.).
6. Kuznetsov B.N., Malyar Yu.N., Kuznetsova S.A., Grishechko L.I., Kazachenko A.S., Levdansky A.V., Pestunov A.V., Boyandin A.N., Celzard A. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2016, vol. 9, no. 4, pp. 454–482. DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-454-482. (in Russ.).
7. Liu X., Feng Sh., Fang Q., Jiang Zh., Hu Ch. *Molecular Catalysis*, 2020, vol. 495. 111164. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111164.
8. Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Chudina A.I., Malyar YU.N., Sychev V.V., Taran O.P., D'yakovich L., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 15–26. DOI: 10.14258/jcprm.2019025108. (in Russ.).
9. Dussan K., Girisuta B., Haverty D., Leahy J.J., Hayes M.H.B. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 111, pp. 374–384. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.04.039.
10. Ma R., Xu Y., Zhang X. *ChemSusChem*, 2015, vol. 8, pp. 24–51. DOI: 10.1002/cssc.201402503.
11. Ramadoss G., Muthukumar K. *Chem. Eng. J.*, 2015, vol. 260, pp. 178–187. DOI: 10.1016/j.cej.2014.08.006.
12. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Levdansky V.A., Ivanchenko N.M., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. *Wood Science and Technology*, 2018, vol. 52, pp. 1377–1394. DOI: 10.1007/s00226-018-1029-7.
13. Borrega M., Nieminen K., Sixta H. *BioResources*, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 1890–1903.
14. Sjöström E., Alern R. *Analytical Methods of Wood Chemistry. Pulping and Papermaking*, Springer-Verlag, 1999. 318 p.
15. Vilcoq L., Castilho P., Carvalheiro F., Duarte L. *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, Pp. 1010–1019. DOI: 10.1002/cssc.201300720.
16. Hu L., Lin L., Wu Z., Zhou S., Liu S. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 174–175, pp. 225–243.
17. Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 4, pp. 63–71. DOI: 10.14258/jcprm.2018044079. (in Russ.).
18. Reshetnikov V.I. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2003, vol. 37, no. 5, pp. 246–251.
19. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. *J. Chromatogr. B.*, 2011, vol. 879, pp. 1226–1240. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.11.013.
20. Testova L., Vilonen K.M., Pynnönen H., Tenkanen M. *Lenzinger Berichte*, 2009, vol. 87, pp. 58–65.
21. Degirmenci V., Uner D., Cinlar B et al. *Catalysis Letters*, 2011, vol. 141, pp. 33–42. DOI: 10.1007/s10562-010-0466-1.
22. Wu C., Bing L., Li S., Yu D., Wang D. *BioResources*, 2016, vol. 11, no. 1, pp. 87–94. DOI: 10.15376/biores.11.1.87-94.
23. Nakajima K., Okamura M., Kondo, et al. *Chem. Mater.*, 2009, vol. 21, pp. 186–193. DOI: 10.1021/cm801441c.
24. Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Chudina A.I., Skripnikov A.M., Kozlova S.A., Garyntseva N.V., Chesnokov N.V. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2014, vol. 7, no. 1, pp. 122–133. (in Russ.).
25. Yatsenkova O.V., Chudina A.I., Skripnikov A.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 211–221. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-211-221. (in Russ.).

* Corresponding author.

26. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Yatsenkova O.V., Djakovitch L., Rataboul F. *Catalysis Today*, 2021, vol. 375, pp. 132–144. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.05.044.
27. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. URL: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. DOI: 10.18434/M32189.
28. Pen R.Z. *Planirovaniye eksperimenta v Statgraphics*. [Planning an experiment in Statgraphics]. Krasnoyarsk, 2012, 270 p. (in Russ.).
29. Adel A.M., Abd El-Wahab Z.H., Ibrahim A.A., Al-Shemy M.T. *Carbohydrate Polymers*, 2001, vol. 83, no. 2, pp. 676–687. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.08.039.
30. Fan M., Dai D., Huang B. *International Conference on Innovative Technologies (IN-TECH 2012)*, Rejeka, Croatia, 2012, pp. 45–68.
31. Nishiyama Y., Langan P., Chanzy H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 9074–9082. DOI: 10.1021/ja0257319.
32. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. *Biotechnol Biofuels.*, 2010, vol. 3, no. 10. DOI: 10.1186/1754-6834-3-10.
33. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kuznetsov B.N. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2011, vol. 4, no. 2, pp. 121–126. (in Russ.).

Received September 20, 2021

Revised November 15, 2021

Accepted November 16, 2021

For citing: Kuznetsov B.N., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Skripnikov A.M., Pestunov A.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 95–107. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20210410504.

