

УДК 54-16, 67.08

ГИДРИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЭТАНОЛЛИГНИНА ПИХТЫ ВОДОРОДОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ЭТАНОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА Ru/C

© А.С. Казаченко¹, С.В. Барышников¹, А.И. Чудина¹, Ю.Н. Маляр^{1,2}, В.В. Сычев¹, О.П. Таран^{1,2},
Л. Djakovitch³, Б.Н. Кузнецов^{1,2*}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», ул. Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: bnk@icct.ru

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

³ IRCELYON, 2 av. Albert Einstein, Lyon, F-69626 Villeurbanne Cedex (France)

Изучено влияние бифункционального катализатора, содержащего нанодисперсные частицы рутения на окисленном углеродном носителе Сибунит, на выход и состав продуктов в процессах гидрирования древесины пихты и этаноллигнина пихты в среде сверхкритического этанола при температуре 250 °С.

В присутствии катализатора Ru/C степень превращения этаноллигнина возрастает с 85 до 98 мас.%, выход жидких продуктов – с 75 до 85 мас.%, выход газов – в 1.5 раза, а выход твердых продуктов снижается с 14 до 2.8 мас.%.

Рутениевый катализатор повышает степень превращения древесины пихты на 12.5 мас.%, но не влияет на выход жидких продуктов, а выход газов увеличивался в 2.5 раза.

Вместе с тем рутениевый катализатор интенсифицирует процесс гидродеоксигенации жидких продуктов, способствует снижению их средней молекулярной массы с 1174 г/моль до 827 г/моль и образованию мономерных и димерных соединений с молекулярной массой около 193 г/моль и 426 г/моль соответственно. Твердый остаток каталитического гидрирования содержит 70.1 мас.% целлюлозы. Таким образом, применение Ru/C катализатора в процессе гидрирования древесины пихты позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесной биомассы на твердый продукт с высоким содержанием целлюлозы, жидкие и газообразные продукты из лигнина, гемицеллюлоз и частично из целлюлозы.

Ключевые слова: древесина пихты, этаноллигнин, катализатор, Ru/C, сверхкритический этанол, гидрирование, состав продуктов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-53-16001 НЦНИЛ_a) в рамках Международного научного объединения «Биомасса» между Францией и Россией.

Введение

В течение последнего десятилетия международное научное сообщество осуществляет интенсивный поиск подходов к эффективной переработке лигнина, так как продуманное использование этого единственного возобновляемого источника ароматических соединений на планете может существенно повысить экономическую эффективность переработки растительных биоресурсов [1–3]. Наряду с этим проводятся исследования по созданию интегрированных каталитических процессов глубокой переработки биомассы (биорефайнери) в биотоплива и химические продукты.

Традиционные процессы, реализованные на предприятиях ЦБК и в гидролизной промышленности,

Казаченко Александр Сергеевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: leo_lion_leo@mail.ru
Барышников Сергей Викторович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: BSV2861@mail.ru

позволяют отделить полисахариды (холоцеллюлозу) от лигнина, который в ходе варки полимеризуется, взаимодействует с серой и становится устойчивым для дальнейшей переработки. Это обстоятельство, а также использование коррозионно

Окончание на С. 16.

* Автор, с которым следует вести переписку.

активных и экологически опасных минеральных кислот в качестве катализаторов делает традиционные процессы делигнификации малоприменимыми для создания на их основе новых технологий комплексной переработки биомассы. Использование твердых кислотных катализаторов решает задачу разделения продуктов и катализатора и повышает экологическую безопасность процессов переработки биомассы [4–6].

Наиболее перспективные интегрированные процессы каталитической переработки биомассы включают в качестве ключевой стадии ее фракционирование на целлюлозу, гемицеллюлозы и лигнин, дальнейшей конверсией которых получают разнообразные химические продукты и жидкие биотоплива [7, 8]. Одним из шадящих методов выделения лигнина считается экстракция лигноцеллюлозных материалов легкокипящими органическими растворителями либо их смесями с водой в интервале температур 180–200 °С (органо-сольвентная варка) [9, 10]. Получаемые таким методом органосольвентные лигнины не содержат серу и имеют более высокую реакционную способность в условиях термокаталитического процесса, по сравнению с техническими лигнинами.

Однако в ходе процесса выделения органосольвентного лигнина происходят процессы вторичной полимеризации (реполимеризации), приводящие к увеличению его молекулярной массы и уменьшению реакционной способности, а выходы лигнина, получаемого в результате органосольвентной варки, не превышают 80% [9, 11]. Эти обстоятельства снижают выходы ценных мономерных продуктов из лигнинов и общую экономическую эффективность переработки биомассы, а следовательно, стимулируют исследования, направленные на разработку одностадийных методов извлечения и каталитической деполимеризации лигнина, исключающих дополнительную стадию его выделения из раствора.

Каталитическое восстановительное фракционирование является новым направлением в переработке растительной биомассы [12, 13]. Этот подход позволяет объединить фракционирование лигноцеллюлозной биомассы, каталитическую деполимеризацию лигнина и стабилизацию низкомолекулярных продуктов. Процесс деполимеризации лигнина осуществляется в присутствии металлических катализаторов, закрепленных на устойчивых носителях (Pd/C, Ni-Ренея, Ni/C, Ni/Al₂O₃) в среде водорода или восстанавливающего агента [14–16]. Продуктом процесса восстановительного каталитического фракционирования биомассы является лигниновая нефть, содержащая фенольные мономеры, димеры и олигомеры, а холоцеллюлоза остается в твердом остатке. Наиболее распространенными растворителями являются спирты (метанол, этанол, пропанол, бутанол) и смеси вода/органический растворитель, такие как вода/диоксан и вода/этанол.

В процессе органосольвентной варки и каталитического фракционирования спирты выступают не только в роли растворителей, но и как реагенты. Они алкилируют и восстанавливают промежуточные продукты термической фрагментации лигнина, что приводит к снижению выходов продуктов реакций реполимеризации [17–19]. Степень превращения лигнинов в присутствии твердых катализаторов Ru/C, Pt/C, Rh/C, ZnPd/C, Ni/C в атмосфере водорода приводит к существенному увеличению степени деполимеризации и увеличению выходов мономерных и димерных продуктов, по сравнению с терморазложением лигнинов биомассы в алифатических спиртах без катализаторов.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование процессов термического и термокаталитического гидрирования древесины и этаноллигнина пихты с целью установления влияния катализатора,

Чудина Анна Ильинична – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: chudina@icct.ru

Маляр Юрий Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: yumalyar@gmail.com

Сычев Валентин Владимирович – инженер, e-mail: sychovmail@gmail.com

Таран Оксана Павловна – доктор химических наук, профессор, заместитель директора, e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Djakovitch Laurent – Chercheur, PhD, e-mail: laurent.djakovitch@ircelyon.univ-lyon1.fr

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, заместитель директора, заведующий лабораторией, заведующий кафедрой, e-mail: bnk@icct.ru

а также углеводных компонентов на конверсию лигнина, выходы газообразных, жидких, твердых продуктов и молекулярно-массовое распределение жидких продуктов. В качестве бифункционального катализатора использовался нанодисперсный Ru закрепленный на мезопористом графитоподобном углеродном носителе Сибунит-4®, содержащем кислотные функциональные группы на поверхности. Катализатор 3% Ru/C на окисленном Сибуните показал хорошие каталитические свойства в деполимеризации и гидрогенолизе этаноллигнина безрезы [20, 21].

Экспериментальная часть

Подготовка образцов древесины пихты. В работе использовали древесину пихты, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 45.7 – целлюлозы; 25.3 – лигнина; 17.7 – гемицеллюлоз; 6.2 – экстрактивных веществ; 0.5 – золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 1 мм и обессмоливали (в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105), затем высушивали при 80 °С до влажности менее 1 мас. %.

Обессмоленные воздушно-сухие опилки древесины измельчали на вибростенде ВР-2. Извлечение этаноллигнина из древесины осуществляли экстракцией смесью этанол-вода при температуре 185 °С и последующим осаждением холодной водой по методике [22].

Приготовление катализатора Ru/C. Катализатор готовили на графитоподобном углеродном носителе Сибунит-4® измельченном в фарфоровой ступке. Использовалась фракция с размером частиц 56–96 мкм. Носитель окисляли влажным воздухом в течение 4 ч при 450 °С [23]. Катализатор, содержащий 1% рутения, готовили методом пропитки углеродного носителя по влагоемкости водным раствором нитразилнитрата рутения с последующим восстановлением в водороде [24].

Характеристика катализатора 1% Ru/C: размер частиц $\langle d \rangle$ – 1 нм, объем пор – 0.54 см³/г, диаметр пор – 5.9 нм, $S_{\text{ВЕТ}} = 368$ м²/г [21].

Гидрирование этаноллигнина и древесины пихты. Процесс гидрирования исследовали в автоклаве ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл. В реактор загружали 50 мл этанола, 5.0 г субстрата и 0.5 г катализатора. Затем автоклав герметично закрывали и продували аргоном для удаления воздуха. Подавали водород, начальное давление которого составляло 4 МПа. Реакцию проводили при постоянном перемешивании со скоростью 800 об/мин при температуре 250 °С в течение 3 ч. Рабочее давление в реакторе составляло 9.0 МПа. После завершения реакции гидрирования и охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и устанавливали состав методом газовой хроматографии (ГХ). Затем продукты реакции количественно выгружали из автоклава вымыванием этанолом, полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием.

В экспериментах с древесиной твердый продукт промывали этанолом до тех пор, пока растворитель не становился бесцветным (рис. 1). Из жидкого продукта удаляли растворитель на роторном испарителе, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре и определяли выход жидких продуктов по формуле 1 (мас. %):

$$\text{Выход жидких продуктов} = \frac{\text{масса жидких продуктов (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (1)$$

После экстракции твердый продукт высушивали до постоянной массы при 80 °С, затем экстрагировали его водой в Сокслете в течение 2 ч для определения выхода водорастворимых веществ, которые анализировали методом газовой хроматографии (ГХ). Твердый продукт сушили при температуре 80 °С до постоянного веса. Выход водорастворимых веществ определяли по разности веса твердых остатков после экстракции этанолом и водой по формуле 2 (мас. %):

$$\begin{aligned} & \text{Выход водорастворимых продуктов} \\ & = \frac{\text{масса тв. остатка после промывки этанолом (г)} - \text{масса тв. остатка после водной экстракции (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \end{aligned} \quad (2)$$

Выход твердого продукта рассчитывали по формуле 3 ((мас. %):

$$\begin{aligned} & \text{Выход твердого продукта} \\ & = \frac{\text{масса тв. продукта после экстракции водой (г)} - \text{масса катализатора (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \end{aligned} \quad (3)$$

Суммарный выход газообразных продуктов рассчитывали по формуле 4 (мас. %):

$$\text{Выход газов} = \frac{\text{масса газообразных продуктов (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (4)$$



Рис. 1. Схема эксперимента по гидрированию этанолигнина и древесины пихты. *твердый продукт после последовательной экстракции этанолом, водой и сушки до постоянной массы; ** жидкие продукты из реактора (после фильтрации + этанольный фильтрат после экстракции этанолом твердых продуктов) после удаления этанола;*** водорастворимые продукты, полученные экстракцией водой твердого продукта и жидких продуктов (после удаления этанола)

Степень превращения древесины рассчитывали по формуле 5 (мас.%):

$$\text{Степень превращения древесины} = \frac{\text{масса исходной навески древесины (г)} + \text{масса катализатора (г)} - \text{масса тв. остатка после экстракции водой (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (5)$$

В экспериментах с этанолигнином твердый продукт экстрагировали этанолом в аппарате Соклета до тех пор, пока растворитель не становился бесцветным. Из жидкого продукта удаляли растворитель на ротационном испарителе, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре и определяли выход жидких продуктов по формуле 6 (мас.%):

$$\text{Выход жидких продуктов} = \frac{\text{масса жидких продуктов (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (6)$$

Выход твердого продукта определяли после удаления растворителя под вакуумом (1 мм рт. ст.) и высушивания при 80 °С до постоянного веса (мас.%):

$$\text{Выход твердого продукта} = \frac{\text{масса твердого продукта (г)} - \text{масса катализатора (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (7)$$

Суммарный выход газообразных продуктов рассчитывали по формуле 8 (мас.%):

$$\text{Выход газов} = \frac{\text{масса газообразных продуктов (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (8)$$

Степень превращения лигнина рассчитывали по формуле 9 (мас.%):

$$\text{Степень превращения лигнина} = \frac{\text{масса лигнина (г)} + \text{масса катализатора (г)} - \text{масса твердого остатка (г)}}{\text{органическая масса лигнина(г)}} \times 100\% \quad (9)$$

Выход продуктов с температурой кипения до 100 °С рассчитывали по формуле 10:

$$\text{Выход летучих (до 100°C) веществ} = \frac{\text{масса жидк. прод. после удаления этанола} - \text{масса жидк. прод. после доведения до пост. массы}}{\text{масса жидк. прод. после удаления этанола}} \times 100\% \quad (10)$$

Исследование продуктов гидрирования древесины пихты. Состав газообразных продуктов термпревращения древесины пихты в сверхкритическом этаноле определяли методом ГХ на хроматографе «Кристалл 2000 М» («Хроматек», Россия) с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий (расход 15 мл/мин). Температура детектора 170 °С. Для анализа CO и CH₄ использовали колонку с цеолитом NaX (3 м × 2 мм) в изотермическом режиме при температуре 60 °С. Анализ CO₂ и углеводородных газов проводили на колонке с Rogarak Q в режиме: 1 мин – 60 °С и далее повышение температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин.

Твердый продукт анализировали на содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. Содержание остаточного лигнина в твердом продукте устанавливали с использованием 72% серной кислоты в модификации Комарова [25], гемицеллюлоз – гидролизом 2% соляной кислоты по методу Макэна и Шоорли [26].

Средневесовую молекулярную массу (Mw), среднечисловую молекулярную массу (Mn) и полидисперсность образцов жидких продуктов определяли с помощью метода гелепроникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250 ppm ВНТ. Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США) Скорость подачи элюента 1 мл/мин, объемом 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.

Элементный состав древесины, жидких и твердых продуктов ее превращения определяли с использованием анализатора NCNS-O EAFLAS HTM 1112 («Thermo Quest»).

Результаты и обсуждение

Каталитическое гидрирование этаноллигнина (ЭЛ) древесины пихты в сверхкритическом этаноле

Результаты экспериментов по гидрированию этаноллигнина в этаноле без катализатора и в присутствии катализатора Ru/C представлены в таблице 1.

Степень превращения этаноллигнина без катализатора составила 86 мас.% от исходного лигнина, выход жидких продуктов – 75 мас.%, твердого продукта – 14 мас.%. Степень превращения этаноллигнина в присутствии катализатора Ru/C возрастала до 98 мас.%, выход жидких продуктов – до 85 мас.%, твердого продукта уменьшался до 1.8 мас.%. Твердый продукт образуются в результате протекания реакций реполимеризации активных интермедиатов, образующихся при термической конверсии лигнина. В присутствии металлического катализатора и водорода в реакционной среде происходит стабилизация низкомолекулярных продуктов, что приводит к резкому падению выхода твердого продукта (более чем в 7 раз). Выход соединений летучих до 100 °С в присутствии катализатора изменяется незначительно.

Выход газообразных продуктов (табл. 2), основными компонентами которых являются оксиды углерода и метан, в присутствии катализатора примерно в полтора раза выше, чем в его отсутствии. В присутствии катализатора основной компонент газовой фракции – монооксид углерода, без катализатора – углекислый газ, выход метана в присутствии катализатора несколько увеличился. Отметим, что в присутствии катализатора в составе газообразных продуктов наблюдалась высокая концентрация паров воды. Суммарное увеличение выходов, а также изменение состава газообразных продуктов в присутствии бифункционального катализатора можно объяснить следующими причинами. На кислотных центрах катализатора интенсифицируются реакции

гидролиза сложноэфирных связей между фрагментами лигнина и последующего декарбоксилирования образующихся кислот с выделением CO_2 , а на металлических центрах – реакции декарбонилирования кетонов Хибберта, образующихся в результате кислотно-катализируемой деполимеризации лигнина [11], а также гидрокрекинга метоксифенолов и фенолов с выделением CO , метана и воды соответственно [27, 28].

Каталитическое гидрирование древесины пихты в сверхкритическом этаноле

Измельченную древесину пихты гидрировали в условиях, аналогичных условиям гидрирования этанолигнина пихты. Результаты экспериментов (табл. 1) показали, что в отсутствие катализатора степень превращения древесины составила 52 мас.%, выход жидких продуктов – 31 мас.%, твердой фракции – 48 мас.%. Выход газов оказался близким к значению, полученному для процесса гидрирования этанолигнина (4.8 мас.%). В присутствии рутениевого катализатора степень превращения древесины возросла на 12.5 мас.%, выход жидких продуктов при этом остался практически неизменным. Одновременно наблюдалось увеличение выхода: газообразных продуктов примерно в 2.5 раза, веществ, кипящих до 100 °С, – примерно в 1.8, а выход водорастворимых соединений незначительно уменьшился. В данном эксперименте также наблюдалась значительно более высокая концентрация паров воды в газовой фазе, по сравнению с экспериментом без катализатора, что может быть обусловлено реакциями дегидратации углеводов и их производных на кислотных центрах катализатора.

Можно предположить, что повышение конверсии древесины в присутствии катализатора происходит за счет вовлечения в процесс углеводной составляющей древесины (целлюлозы и гемицеллюлоз), так как используемый для приготовления катализатора носитель достаточно эффективно применялся для процесса одностадийного гидролиза-дегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ [29]. В условиях проводимого нами процесса (присутствие Ru и H_2 , 250 °С) полисахариды с большой вероятностью могут превращаться в низшие полиолы (этиленгликоль, пропиленгликоль и др.) [30, 31], которые будут входить в состав жидкой фазы. Также на катализаторе возможно протекание более глубокой деполимеризации лигнина, экстрагированного из биомассы сверхкритическим этанолом.

Анализ продуктов гидрирования древесины пихты

По данным химического анализа, твердый продукт из древесины после гидрирования состоял в основном из целлюлозы (66.5 мас.%) и лигнина (30.5 мас.%). В присутствии катализаторов содержание целлюлозы в твердом продукте возросло до 70.1 мас.% при одновременном снижении содержания лигнина до 27.5 мас.% (табл. 3). Содержание гемицеллюлоз в твердых продуктах не превышало 2–3 мас.%. Отметим, что лигнин, выделяемый из твердого продукта, по внешнему виду существенно отличался от лигнина Класона. Это свидетельствует о протекании процессов реполимеризации, особенно в эксперименте без катализатора, приводящих в образованию твердого псевдолигнина из активных интермедиатов деполимеризации лигнина.

Таблица 1. Степень превращения и выход продуктов гидрирования этанолигнина и древесины пихты

Субстрат	Катализатор	Степень превращения, мас. %	Выход твердого продукта с высоким содержанием целлюлозы, мас. %	Выход жидкого продукта, мас. %	Выход газов, мас. %	Выход водорастворимых соединений, мас. %	Выход летучих (до 100 °С) соединений, мас. %*
Этаноллигн	Без катализ.	86.0	14.0	75.0	4.7	–	6.1
Этаноллигн	Ru/C	98.2	1.8	85.0	6.7	–	6.4
Древесина	Без катализ.	52.0	48.0	31.0	4.8	4.9	8.1
Древесина	Ru/C	64.5	35.5	30.9	12.1	3.8	14.7

Таблица 2. Состав газообразных продуктов процесса каталитического гидрирования этанолигнина и древесины пихты

Субстрат	Катализатор	CO , мас. %	CO_2 , мас. %	Метан, мас. %	$\text{C}_2\text{-C}_4$, мас. %
Этаноллигнин	Без катализ.	28.3	44.6	27.0	<0.1
Этаноллигнин	Ru/C	42.4	30.3	27.1	<0.2
Древесина	Без катализ.	0.1	31.2	68.7	следы
Древесина	Ru/C	43.8	37.2	19.0	следы

Таблица 3. Состав твердого продукта, образующегося при гидрировании древесины пихты

Катализатор	Состав, мас.%		
	ГЦ	Лигнин	Целлюлоза
Без катализатора	3.0	30.5	66.5
Ru/C	2.4	27.5	70.1

Результаты элементного анализа жидких и твердых продуктов, полученных из древесины пихты, приведены в таблице 4 по сравнению с элементным составом для исходной древесины, этаноллигнина и целлюлозы. Отметим, что полученный нами элементный состав для исходной древесины пихты хорошо согласуется с литературными данными [32]. На основании полученных результатов элементного анализа можно заключить, что наблюдается некоторое перераспределение кислородсодержащих соединений между жидкими и твердыми продуктами при гидрировании древесины без катализатора и в его присутствии. Как следует из данных таблицы 4, основной вклад в содержание кислорода в древесине вносит целлюлоза. Содержание целлюлозы в твердых продуктах некаталитического и каталитического гидрирования составило 66.5 и 70.1 мас.% (табл. 3). Соответственно, содержание кислорода в твердых продуктах выше, чем в жидких, состоящих преимущественно из продуктов превращения лигнина. Причем использование катализатора позволило повысить содержание целлюлозы в твердом продукте или понизить содержание лигнина.

С другой стороны, в образце жидких продуктов гидрирования в присутствии катализатора происходит снижение содержания кислорода и увеличение содержания водорода, по сравнению с образцом без катализатора. Причем содержание кислорода в жидких продуктах гидрирования в присутствии катализатора заметно ниже, а содержание водорода выше, чем в этаноллигнине. Хотя жидкие продукты содержат продукты превращения гемицеллюлоз и частично целлюлозы. Все это указывает на протекание процесса каталитической гидродеоксигенации лигнина приводящей к образованию мономерных и димерных продуктов из лигнина [2, 20, 21].

Анализ жидких продуктов гидрирования древесины пихты методом гелепроникающей хроматографии подтвердил это заключение. Анализ показал, что в процессе некаталитического гидрирования образуются соединения со среднемассовой молекулярной массой (M_w) 1174 г/моль и полидисперсностью 2.275. В присутствии катализатора наблюдалось снижение среднемассовой молекулярной массы жидких продуктах (M_w) до 827 г/моль, при одновременном снижении полидисперсности до 1.914. В целом кривая молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных в присутствии катализатора, смещена в сторону более низких значений масс по сравнению с кривой молекулярно-массового распределения для жидких продуктов некаталитического гидрирования древесины. На кривой молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных в присутствии катализатора, отчетливо выделяется пик с максимумом около 193 г/моль, который можно отнести к мономерным продуктам гидрирования лигнина. В области более высоких значений молекулярных масс наблюдаются пики с максимумами 426 г/моль и 1300–1500 г/моль, очевидно, относящиеся к димерным и олигомерным продуктам из лигнина (рис. 2).

Таким образом, применение Ru/C катализатора в процессе гидрирования древесины позволило не только увеличить степень превращения лигнина, но и изменить состав жидких продуктов в сторону преимущественного образования мономеров и димеров. Жидкие продукты восстановительного фракционирования можно использовать для производства бисфенолов – перспективных компонентов экологически безопасных поликарбонатных пластиков и эпоксидных смол [33], а также перерабатывать в другие востребованные и перспективные химические соединения каталитическими методами [1]. Твердый продукт с высоким содержанием целлюлозы может быть использован для получения целлюлозы либо гидролизован с целью получения других ценных продуктов (сахаров, полиолов и др.).

Таблица 4. Данные элементного анализа исходной древесины пихты и жидких продуктов, полученных при гидрировании древесины

Образец	C, мас.%	H, мас.%	O, мас.%
Древесина пихты [32]	47.20	5.45	47.35
Исходная древесина пихты	48.51	5.73	45.76
Этаноллигнин, выделенный из древесины пихты	62.70	5.80	31.50
Целлюлоза (расчет)	44.40	6.20	49.40
Жидкие продукты некаталитического гидрирования	62.00	7.31	30.69
Жидкие продукты гидрирования в присутствии катализатора Ru/C	63.90	8.22	27.88
Твердый продукт некаталитического гидрирования	53.64	5.47	40.89
Твердый продукт гидрирования в присутствии катализатора Ru/C	52.38	5.61	42.01

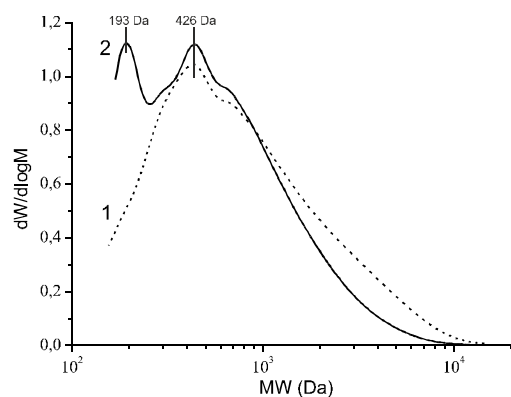


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных при гидрировании древесины пихты: 1 – без катализатора, 2 – Ru/C

Заключение

Изучено влияние бифункционального катализатора, содержащего нанодисперсные частицы рутения на мезопористом графитоподобном углеродном носителе Сибунит, на выход и состав продуктов в процессах гидрирования древесины пихты и этанолигнина пихты в среде сверхкритического этанола при температуре 250 °С.

В процессе некаталитического гидрирования этанолигнина степень превращения лигнина составляет 85 мас.%, выход жидких продуктов – 75 мас.%, твердого продукта – 14 мас.%. Степень превращения этанолигнина в присутствии катализатора Ru/C возрастает до 98 мас.%, выход жидких продуктов – до 85 мас.%, а выход твердого продукта снижается до 2.8 мас.%. При этом выход газообразных продуктов возрастает в 1.5 раза вследствие интенсификации на кислотных и металлических центрах катализатора реакций декарбоксилирования, декарбонилирования и гидрокрекинга с выделением CO₂, CO и CH₄.

В присутствии рутениевого катализатора выход жидких продуктов при этом остался практически неизменным, а выход твердого продукта уменьшился на 12.5 мас.%. Одновременно наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов примерно в 2.5 раза.

В присутствии катализатора содержание целлюлозы в твердом продукте возрастает до 70.1 мас.% при одновременном снижении содержания лигнина до 27.5 мас.%. Содержание гемицеллюлоз в твердых продуктах не превышает 2–3 мас.%.

Углеводные компоненты в составе древесины пихты химически связаны с нативным лигнином, что препятствует растворению лигнина в среде этанола. В связи с этим существенно снижается его степень превращения в жидкие продукты по сравнению с выделенным этанолигнином пихты. Одновременно в жидких продуктах восстановительного фракционирования древесины пихты, преимущественно состоящих из превращенного нативного лигнина, возрастает содержание водорода по сравнению с этанолигнином, выделенным из древесины.

Присутствие катализатора в реакционной среде интенсифицирует процесс гидродеоксигенации. Анализ молекулярно-массового распределения показал, что в процессе некаталитического гидрирования образуются соединения со средней молекулярной массой (Mw) 1174 г/моль и полидисперсностью 2.275. В присутствии катализатора наблюдается снижение средней молекулярной массы жидких продуктов до 827 г/моль, при одновременном снижении полидисперсности до 1.914. На кривой молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных в присутствии катализатора, присутствует пик в области 193 г/моль, который можно отнести к мономерным продуктам гидрирования лигнина, а также пики в области 426 г/моль и 1300–1500 г/моль, относящиеся к димерным и олигомерным продуктам.

Таким образом, применение Ru/C катализатора в процессе гидрирования древесины пихты позволяет не только увеличить степень превращения лигнина, но и изменить состав жидких продуктов в сторону преимущественного образования мономеров и димеров. Катализатор также позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесной биомассы на твердый продукт с высоким содержанием целлюлозы (более 70 мас.%), жидкие и газообразные продукты из лигнина и гемицеллюлоз.

Список литературы

1. Sun Z., Fridrich B., de Santi A., Elangovan S., Barta K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals // *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 118. N2. Pp. 614–678. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00588.
2. 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. Vol. 47. N3. Pp. 852–908. doi: 10.1039/C7CS00566K.
3. Taran O.P., Gromov N.V., Parmon V.N. CHAPTER 2 Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining // *Sustainable Catalysis for Biorefineries*. 2018. Pp. 25–64. DOI: 10.1039/9781788013567-00025.
4. Wang J., Xi J., Wang Y. Recent advances in the catalytic production of glucose from lignocellulosic biomass // *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17. N2. Pp. 737–751. DOI: 10.1039/C4GC02034K.
5. Yamaguchi A., Sato O., Mimura N., Shirai M. Catalytic production of sugar alcohols from lignocellulosic biomass // *Catalysis Today*. 2016. Vol. 265. Pp. 199–202. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.08.026.
6. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongorius A.L., Weckhuysen B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals // *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110. N6, Pp. 3552–3599. doi: 10.1021/cr900354u.
7. Dagle V.L., Smith C., Flake M., Albrecht K.O., Gray M.J., Ramasamy K.K., Dagle R.A. Integrated process for the catalytic conversion of biomass-derived syngas into transportation fuels // *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18. N7. Pp. 1880–1891. DOI: 10.1039/C5GC02298C.
8. Xu J., Xie X., Wang J., Jiang J. Directional liquefaction coupling fractionation of lignocellulosic biomass for platform chemicals // *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18. N10. Pp. 3124–3138. DOI: 10.1039/C5GC03070F.
9. Johansson A., Aaltonen O., Ylinen P. Organosolv pulping – methods and pulp properties // *Biomass*. 1987. Vol. 13. N1. Pp. 45–65. DOI: 10.1016/0144-4565(87)90071-0.
10. Zhang K., Pei Z., Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review // *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 199. Pp. 21–33. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.102.
11. 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. Vol. 55. N29. Pp. 8164–8215. DOI: 10.1002/anie.201510351.
12. Galkin M.V., Samec J.S.M. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery // *ChemSusChem*. 2016. Vol. 9. N13. Pp. 1544–1558. doi: 10.1002/cssc.201600237.
13. 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. Vol. 10. N7. Pp. 1551–1557. DOI: 10.1039/C7EE01298E.
14. 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 and Environmental Science*. 2013. Vol. 6. N3. Pp. 994–1007. DOI: 10.1039/c2ee23741e.
15. Galkin M.V., Samec J.S.M. Selective Route to 2-Propenyl Aryls Directly from Wood by a Tandem Organosolv and Palladium-Catalysed Transfer Hydrogenolysis // *ChemSusChem*. 2014. Vol. 7. N8. Pp. 2154–2158. DOI: 10.1002/cssc.201402017.
16. Ferrini P., Rinaldi R. Inside Cover: Catalytic Biorefining of Plant Biomass to Non-Pyrolytic Lignin Bio-Oil and Carbohydrates through Hydrogen Transfer Reactions (*Angew. Chem. Int. Ed.* 33/2014) // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. Vol. 53. N33. Pp. 8526–8526. DOI: 10.1002/anie.201406305.
17. 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 // *Kinetics and Catalysis*. 2015. Vol. 56. N4. Pp. 434–441. DOI: 10.1134/s0023158415040114.
18. 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. Vol. 2. N3. Pp. 215–217. DOI: 10.1002/cssc.200900033.
19. Galkin M.V., Smit A.T., Subbotina E., Artemenko K.A., Bergquist J., Huijgen W.J.J., Samec J.S.M. Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass // *ChemSusChem*. 2016. Vol. 9. N23. Pp. 3280–3287. DOI: 10.1002/cssc.201600648.
20. Аюшеев А.Б., Таран О.П., Афиногенова И.И., Мищенко Т.И., Шашков М.В., Сашкина К.А., Семейкина В.С., Пархомчук Е.В., Агабеков В.Е., Пармон В.Н. Дегидролиз этанола в присутствии твердых катализаторов // *Журнал СФУ. Химия*. 2016. Т. 9. №3. С. 353–370. DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-3-353-370.
21. Чикуннов А.С., Шашков М.В., Пестунов А.В., Казаченко А.С., Мищенко Т.И., Таран О.П. Гидролиз этанола-лигнин березы в среде сверхкритического этанола в присутствии бифункциональных Ru- и Ni-содержащих катализаторов, закрепленных на окисленном углеродном носителе // *Журнал СФУ. Химия*. 2018. Т. 11. №1. С. 131–150. DOI: 10.17516/1998-2836-0064.
22. Quesada-Medina J., López-Cremades F.J., Olivares-Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the δ -value theory // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. N21. Pp. 8252–8260. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.011.

23. 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. Vol. 2. N4. Pp. 381–386. DOI: 10.1134/S2070050410040136.
24. 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. Vol. 5. N2. Pp. 164–174. DOI: 10.1134/S2070050413020104.
25. 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. Vol. 58. N16. Pp. 9043–9053. DOI: 10.1021/jf1008023.
26. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking* / eds. E. Sjöström, R. Alén. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
27. Boonyasuwat S., Omotoso T., Resasco D.E., Crossley S.P. Conversion of Guaiacol over Supported Ru Catalysts // *Catalysis Letters*. 2013. Vol. 143. N8. Pp. 783–791. DOI: 10.1007/s10562-013-1033-3.
28. 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. Vol. 16. N2. Pp. 645–652. DOI: 10.1039/c3gc41377b.
29. Gromov N.V., Medvedeva T.B., Taran O.P., Bukhtiyarov A.V., Aymonier C., Prosvirin I.P., Parmon V.N. Hydrothermal Solubilization–Hydrolysis–Dehydration of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural Over Solid Acid Carbon Catalysts // *Topics in Catalysis*. 2018. Vol. 61. N18. Pp. 1912–1927. DOI: 10.1007/s11244-018-1049-4.
30. Hirano Y., Sagata K., Kita Y. Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures // *Applied Catalysis A: General*. 2015. Vol. 502. Pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.05.008.
31. Ribeiro L.S., Orfão J.J.M., Pereira M.F.R. Insights into the effect of the catalytic functions on selective production of ethylene glycol from lignocellulosic biomass over carbon supported ruthenium and tungsten catalysts // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 263. Pp. 402–409. doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.034.
32. Boakye P., Lee C.W., Lee W.M., Woo S.H. The Cell Viability on Kelp and Fir Biochar and the Effect on the Field Cultivation of Corn // *Clean Technology*. 2016. Vol. 22. N1. Pp. 29–34. DOI: 10.7464/ksct.2016.22.1.029.
33. Koelewijn S.F., Cooreman C., Renders T., Andecochea Saiz C., Van den Bosch S., Schutyser W., De Leger W., Smet M., Van Puyvelde P., Witters H., Van der Bruggen B., Sels B.F. Promising bulk production of a potentially benign bisphenol A replacement from a hardwood lignin platform // *Green Chemistry*. 2018. Vol. 20. N5. Pp. 1050–1058. DOI: 10.1039/c7gc02989f.

Поступила в редакцию 23 января 2019 г.

После переработки 26 февраля 2019 г.

Принята к публикации 24 марта 2019 г.

Для цитирования: 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 этанолигнина пихты водородом в сверхкритическом этаноле в присутствии бифункционального катализатора Ru/C // *Химия растительного сырья*. 2019. №2. С. 15–26. DOI: 10.14258/jcrpm.2019025108.

Kazachenko A.S.¹, Baryshnikov S.V.¹, Chudina A.I.¹, Malyar Y.N.^{1,2}, Sychev V.V.¹, Taran O.P.^{1,2}, Djakovitch L.³, Kuznetsov B.N.^{1,2*} HYDROGENATION OF ABIES WOOD AND ETHANOL-LIGNIN BY MOLECULAR HYDROGEN IN SUPERCRITICAL ETHANOL OVER BIFUNCTIONAL RU/C CATALYST

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

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

³ IRCELYON, 2 av. Albert Einstein, Lyon, F-69626 Villeurbanne Cedex (France)

The effect of a bifunctional catalyst containing nano-dispersed ruthenium particles on an oxidized carbon support "Sib-unit" on the yield and composition of products in the processes of hydrogenation of abies wood and abies ethanol-lignin in a supercritical ethanol medium at 250° C was studied. The presence of Ru/C catalyst resulted in a raise the ethanol-lignin conversion from 85 to 98 wt.%, the yield of liquid product from 75 to 85 wt.%, the yield of gases – by 1.5 times, but the yield of solid products dropped from 14 to 2.8 wt.%.

Ruthenium catalyst increased the conversion of abies wood by 12.5 wt.%, but did not affect the yield of liquid products. The yield of the solid residue in the presence of the catalyst was reduced by 12.5 wt.%, and the yield of gases rose by 2.5 times.

Simultaneously, the ruthenium catalyst promoted the process of hydrodeoxygenation of liquid products, diminution their average molecular mass from 1174 g/mol to 827 g/mol and the formation of monomeric and dimeric compounds with a molecular mass 193 and 426 g/mol, respectively. The solid residue of catalytic hydrogenation contained 70.1 wt.% of cellulose. Thus, the application of Ru/C catalyst in the process of hydrogenation of abies wood allowed the reductive fractionation of wood biomass into a solid cellulose product, liquid and gaseous products from lignin and hemicelluloses.

Keywords: abies wood, ethanol-lignin, catalyst, Ru/C, supercritical ethanol, hydrogenation, composition of products.

References

1. Sun Z., Fridrich B., de Santi A., Elangovan S., Barta K. *Chemical Reviews*, 2018, vol. 118, no. 2, pp. 614–678, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00588.
2. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.F., Beckham G.T., Sels B.F. *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, no. 3, pp. 852–908, DOI: 10.1039/C7CS00566K.
3. Taran O.P., Gromov N.V., Parmon V.N. *Sustainable Catalysis for Biorefineries*, 2018, pp. 25–64, DOI: 10.1039/9781788013567-00025.
4. Wang J., Xi J., Wang Y. *Green Chemistry*, 2015, vol. 17, no. 2, pp. 737–751, DOI: 10.1039/C4GC02034K.
5. Yamaguchi A., Sato O., Mimura N., Shirai M. *Catalysis Today*, 2016, vol. 265, pp. 199–202, DOI: 10.1016/j.cattod.2015.08.026.
6. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerijs A.L., Weckhuysen B.M. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, no. 6, pp. 3552–3599, DOI: 10.1021/cr900354u.
7. Dagle V.L., Smith C., Flake M., Albrecht K.O., Gray M.J., Ramasamy K.K., Dagle R.A. *Green Chemistry*, 2016, vol. 18, no. 7, pp. 1880–1891, DOI: 10.1039/C5GC02298C.
8. Xu J., Xie X., Wang J., Jiang J. *Green Chemistry*, 2016, Vol. 18, no. 10, pp. 3124–3138, DOI: 10.1039/C5GC03070F.
9. Johansson A., Aaltonen O., Ylinen P. *Biomass*, 1987, vol. 13, no. 1, pp. 45–65, DOI: 10.1016/0144-4565(87)90071-0.
10. Zhang K., Pei Z., Wang D. *Bioresource Technology*, 2016, vol. 199, pp. 21–33, DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.102.
11. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 55, no. 29, pp. 8164–8215, DOI: 10.1002/anie.201510351.
12. Galkin M.V., Samec J.S.M. *ChemSusChem*, 2016, vol. 9, no. 13, pp. 1544–1558, DOI: 10.1002/cssc.201600237.
13. Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.F., Schutyser W., Sels B.F. *Energy & Environmental Science*, 2017, vol. 10, no. 7, pp. 1551–1557, DOI: 10.1039/C7EE01298E.
14. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J. *Energy and Environmental Science*, 2013, vol. 6, no. 3, pp. 994–1007, DOI: 10.1039/c2ee23741e.
15. Galkin M.V., Samec J.S.M. *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, no. 8, pp. 2154–2158, DOI: 10.1002/cssc.201402017.
16. Ferrini P., Rinaldi R. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, no. 33, pp. 8526–8526, DOI: 10.1002/anie.201406305.
17. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Chesnokov N.V., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Lavrenov A.V., Vosmerikov A.V., Agabekov V.E. *Kinetics and Catalysis*, 2015, vol. 56, no. 4, pp. 434–441, DOI: 10.1134/s0023158415040114.
18. Macala G.S., Matson T.D., Johnson C.L., Lewis R.S., Iretskii A.V., Ford P.C. *ChemSusChem*, 2009, vol. 2, no. 3, pp. 215–217, DOI: 10.1002/cssc.200900033.
19. Galkin M.V., Smit A.T., Subbotina E., Artemenko K.A., Bergquist J., Huijgen W.J.J., Samec J.S.M. *ChemSusChem*, 2016, vol. 9, no. 23, pp. 3280–3287, DOI: 10.1002/cssc.201600648.
20. Ayusheyev A.B., Taran O.P., Afinogenova I.I., Mishchenko T.I., Shashkov M.V., Sashkina K.A., Semeykina V.S., Parkhomchuk Ye.V., Agabekov V.Ye., Parmon V.N. *Zhurnal SFU. Khimiya*, 2016, vol. 9, no. 3, pp. 353–370, DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-3-353-370. (in Russ.).
21. Chikunov A.S., Shashkov M.V., Pestunov A.V., Kazachenko A.C., Mishchenko T.I., Taran O.P. *Zhurnal SFU. Khimiya*, 2018, vol. 11, no. 1, pp. 131–150, DOI: 10.17516/1998-2836-0064. (in Russ.).
22. Quesada-Medina J., López-Cremades F.J., Olivares-Carrillo P. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, no. 21, pp. 8252–8260, DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.011.

* Corresponding author.

23. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V.N. *Catalysis in Industry*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 381–386, DOI: 10.1134/S2070050410040136.
24. Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M., Ayusheev A.B., Besson M., Parmon V.N. *Catalysis in Industry*, 2013, vol. 5, no. 2, pp. 164–174, DOI: 10.1134/S2070050413020104.
25. Sluiter J.B., Ruiz R.O., Scarlata C.J., Sluiter A.D., Templeton D.W. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, vol. 58, no. 16, pp. 9043–9053, DOI: 10.1021/jf1008023.
26. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*, eds. E. Sjöström, R. Alén. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
27. Boonyasuwat S., Omotoso T., Resasco D.E., Crossley S.P. *Catalysis Letters*, 2013, vol. 143, no. 8, pp. 783–791, DOI: 10.1007/s10562-013-1033-3.
28. Omotoso T., Boonyasuwat S., Crossley S.P. *Green Chemistry*, 2014, vol. 16, no. 2, pp. 645–652, DOI: 10.1039/c3gc41377b.
29. Gromov N.V., Medvedeva T.B., Taran O.P., Bukhtiyarov A.V., Aymonier C., Prosvirin I.P., Parmon V.N. *Topics in Catalysis*, 2018, vol. 61, no. 18, pp. 1912–1927, DOI: 10.1007/s11244-018-1049-4.
30. Hirano Y., Sagata K., Kita Y. *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol. 502, pp. 1–7, DOI: 10.1016/j.apcata.2015.05.008.
31. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 263, pp. 402–409, DOI: 10.1016/j.biortech.2018.05.034.
32. Boakye P., Lee C.W., Lee W.M., Woo S.H. *Clean Technology*, 2016, vol. 22, no. 1, pp. 29–34, DOI: 10.7464/ksct.2016.22.1.029.
33. Koelewijn S.F., Cooreman C., Renders T., Andecochea Saiz C., Van den Bosch S., Schutyser W., De Leger W., Smet M., Van Puyvelde P., Witters H., Van der Bruggen B., Sels B.F. *Green Chemistry*, 2018, vol. 20, no. 5, pp. 1050–1058, DOI: 10.1039/c7gc02989f.

Received January 23, 2019

Revised February 26, 2019

Accepted March 24, 2019

For citing: Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Chudina A.I., Malyar Y.N., Sychev V.V., Taran O.P., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 15–26. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019025108.