

УДК 547.992.3

ПРОБЛЕМЫ ВАЛОРИЗАЦИИ ЛИГНИНА (ОБЗОР)

© Э.И. Евстигнеев

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,
Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия),
e-mail: edward_evst@mail.ru*

В обзоре рассматриваются два направления валоризации лигнина: валоризация технических лигнинов как таковых, без предварительной деполимеризации, и валоризация через мономерные соединения, образующиеся в результате их селективной деструкции. Первое направление включает в себя получение гидрогелей лигнина, применение лигнина в медицине и фармакологии, 3D-печати, а также в получении углеродных волокон и биотоплива.

Гидрогели лигнина отличаются высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, таким как свинец, железо и медь, составляющей в зависимости от содержания кислых групп в лигнине и молярной массы сорбата ~ 25–50% от массы лигнина, в связи с чем их можно использовать для очистки сочных вод химических предприятий. Лигнин обладает высокой биологической активностью по отношению к различным патогенам, включая вирусы, что делает исследование в этой области весьма актуальными, особенно на фоне пандемии COVID-19. Использование лигнина в некоторых композициях для 3D-печати позволяет увеличивать показатели механической прочности готовых изделий. Реализация в промышленности технологии получения углеродных волокон из лигнина позволит обеспечить двукратное снижение массы автомобилей.

Второе направление валоризации лигнина – гидрогенолиз и селективное окисление – позволяют получать мономерные соединения с выходом, близким к теоретическому. Рассмотрены также экономические аспекты валоризации. Кроме того, на основании сравнения результатов валоризации хвойного и лиственного лигнинов предложена гипотеза о строении нативного лигнина.

Ключевые слова: лигнин, валоризация лигнина, гидрогели, медицина, 3D-печать, углеродные волокна, биотопливо, гидрогенолиз, селективное окисление.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы приграничного сотрудничества Эстония – Россия. Грант ER30.

Введение

За последние годы проявляется повышенный интерес к проблеме биорефайнинга растительного сырья, в том числе валоризации лигнина [1]. Если для валоризации полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлоз) разработаны технологии переработки и существует рынок востребованных продуктов, то для лигнина на этом пути еще предстоит решить ряд проблем.

Прежде всего, необходимо выбрать многотоннажный источник лигнина, пригодный для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Принципиально в качестве такого источника может выступать нативный лигнин (в древесине), однако в этом случае необходима последующая утилизация полисахаридов. Например, в работе [2] на первой стадии нативный лигнин подвергали каталитической фотохимической деструкции при комнатной температуре, а из полисахаридов в результате кислотного и ферментатического гидролиза выделили, соответственно, ксилозу с выходом 84% и глюкозу с выходом 91%.

Существует ряд технических лигнинов, представляющих собой побочные продукты целлюлозно-бумажной промышленности: сульфатный лигнин, лигносульфонаты и органосолVENTный лигнин. Ежегодно в мире производится приблизительно 55 млн т сульфатного лигнина, но только 2% из них используются для получения диспергирующих и связующих агентов, а остальное сжигается в системе регенерации

Евстигнеев Эдуард Иванович – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии, e-mail: edward_evst@mail.ru

варочных реагентов. Производство лигносульфонатов составляет около 1 млн т в год и постоянно уменьшается [3]. ОрганосолVENTный способ варки в настоящее время еще не является полномасштабным процессом [4].

Одним из направлений биорефайнинга растительного сырья является кислотный гидролиз древесины с получением биоэтанола. Широкому развитию этой технологии препятствует образование в качестве отхода больших количеств гидролизного лигнина. Из 1 т хвойной древесины при гидролизе получают 160–175 кг (45–49 галлонов) этанола, при этом образуется 350–400 кг лигнина в качестве побочного продукта. В России запасы гидролизного лигнина оцениваются приблизительно в 95 млн т [5].

Еще одним аспектом обсуждаемой проблемы является выбор стратегии валоризации лигнина. Возможно два направления получения из лигнина продуктов с высокой добавленной стоимостью: переработка технического лигнина в целом или выделение и использование продуктов его деструкции, например, мономерных соединений.

Валоризация технических лигнинов

Известные методы модификации и направления использования технических лигнинов обобщены в монографиях [6, 7] и обзорах [1, 8–10]. Поэтому в данной работе рассматриваются главным образом новые направления, развивающиеся в настоящее время.

Гидрогели лигнина

Новые возможности для валоризации открывает получение и использование гидрогелей лигнина [11, 12]. Гидрогели представляют собой полимерные поперечно сшитые трехмерные структуры, обладающие высокой способностью к набуханию в воде, чувствительные к изменению pH, температуры и других факторов [13].

Гидрогели классифицируются по различным параметрам, таким как метод получения, ионный заряд, физические свойства, биоразлагаемость и некоторые другие [13]. В зависимости от природы взаимодействий, за счет которых формируется трехмерная сетка, гидрогели подразделяются на химические (образующиеся за счет ковалентных связей) и физические, образующиеся за счет водородных связей, гидрофобных взаимодействий и сил Ван-дер-Ваальса [12].

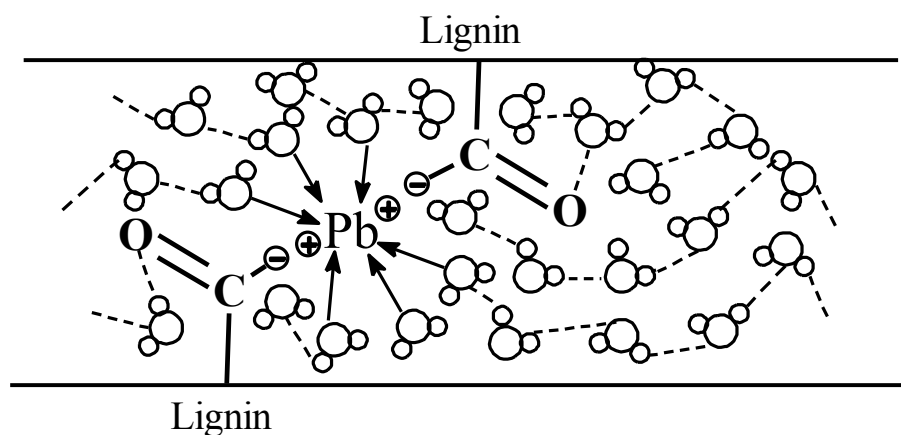
Гидрогели, в том числе гидрогели лигнина, обладают избирательной сорбционной способностью по отношению к различным классам соединений. Поэтому они используются как в медицине, в качестве матрицы для доставки лекарственных препаратов [14–16], так и в системах очистки воды [17–19].

Синтез гидрогелей лигнина проводят, главным образом, методами полимеризации. В работе [20] описан способ получения геля из щелочного лигнина, на первой стадии которого используется реакция фенолизации лигнина, катализируемая серной кислотой. Затем фенолизированный лигнин растворяют в диметилсульфоксиде (ДМСО), содержащем хлорид кальция. В полученный раствор вносят пероксид водорода, изопропилакриламид и метиленбисакриламид (сшивающий агент) и нагревают на водяной бане в течение 12 ч при 70 °С. Далее гель заливают ДМСО, оставляют на 5 дней, замещают ДМСО водой в течение 12 ч и высушивают либо под вакуумом при 40 °С в течение 12 ч, либо с использованием лиофильной сушки при 50 °С в течение 24 ч.

Описаны также способы получения гидрогелей в реакциях полимеризации лигнина с полиакриловой кислотой [18], при взаимодействии лигносульфоната с оксидом графена [17], лигносульфоната с бентонитом, акриламидом и малеиновым ангидридом [21], лигнина с ионной жидкостью [22]. К сожалению, перечисленные методы имеют одни и те же недостатки: многостадийность, продолжительность и использование токсичных реагентов.

Нами предложен новый способ получения гидрогелей лигнина, отличающийся тем, что гидрогель формируется *in situ* при взаимодействии лигнина с сорбатом [23]. Гидрогели лигнина обладают высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, таким как свинец, железо и медь. Предложена схема межмолекулярных связей в точке образования гидрогеля лигнина, в соответствии с которой смежные молекулы лигнина связываются между собой тремя типами связей: ионной между карбоксильными группами лигнина и катионами металла, координационной между катионами металла и молекулами воды, входящими в координационную сферу, и водородными, связывающими все компоненты системы в единое целое (рис. 1).

Рис. 1. Предполагаемая схема межмолекулярных связей в гидрогелях лигнина [23]



Использование лигнина в медицине и фармакологии

Первым препаратом лигнина медицинского назначения, вероятно, является Полифепан [24]. Он представляет собой энтеросорбент и применяется для лечения желудочно-кишечных заболеваний различной природы, аллергий, атеросклероза и других заболеваний. Технология получения Полифепана включает в себя щелочную обработку гидролизованного лигнина, отмывку щелочи, измельчение и получение лекарственных форм. По данным на 2010 г. в Российской Федерации выпускалось 300 т этого лекарственного препарата [8].

Положительное влияние лигнина на лечение некоторых болезней связывают с наличием в нем фенольных гидроксильных групп, элиминирующих свободные радикалы (активные формы кислорода), т.е. лигнин действует как антиоксидант [25]. При этом отмечается, что избыток свободных радикалов обнаружен при лечении многих заболеваний, таких как сахарный диабет, атеросклероз, старение, алкогольный цирроз, гипертония, гиперлипидемия, повреждение почек и рак.

Активные формы кислорода, супероксиданион-радикал ($O_2^{\bullet-}$) и гидроксильный радикал (HO^{\bullet}), представляют собой продукты восстановления кислорода, образующиеся в процессе аэробного дыхания, обеспечивающего клетки энергией. Они участвуют в процессах окисления, поэтому при нормальной работе клетки их концентрация относительно невелика. В случае же если нормальное функционирование клетки нарушено, концентрация активных форм кислорода может достигать значений, при которых они способны повреждать содержимое клеток, в том числе ДНК [26]. Гидроксильный радикал является одним из наиболее сильных окислителей. Так, константа скорости реакций гидроксильного радикала с замещенными фенолами составляет $1.1-3.0 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [27]. Вероятно, именно поэтому фенолы широко используются в качестве антиоксидантов, выступающих в роли своеобразных «перехватчиков» высокореакционных свободных радикалов.

Судя по данным, приведенным в таблице 1, лигнин обладает антиоксидантной, антимуtagenной, противоопухолевой, противовирусной (включая ВИЧ), антимикробной и иммуномодулирующей активностью. Однако, на наш взгляд, еще предстоит выяснить, какие именно молекулы оказывают влияние на тот или иной патологический процесс: лигнин, отдельные фракции лигнина, производные лигнина (например, лигнофенолы, лигносульфонаты), лигноуглеводные комплексы или продукты деструкции лигнина (например, сиреневая и ванилиновая кислоты) или имеет место синергизм различных соединений.

Например, противовирусной активностью обладают преимущественно водорастворимые лигноуглеводные комплексы [28–30], причем для проявления такой активности необходимо наличие в комплексе полимерной молекулы лигнина [31], а антиканцерогенной активностью обладает смесь продуктов окисления лигнина [32].

Интересно отметить, что лигнин обладает высокой антиоксидантной активностью и в виде сополимера с полимолочной кислотой [33]. Нановолокна, полученные из этого сополимера с помощью электропрядения, сохраняли способность элиминировать свободные радикалы в течение 72 ч. Высокая антиоксидантная активность, биосовместимость и биоразлагаемость позволяют использовать нановолокна лигнина в качестве биомедицинских материалов для защиты клеток от окислительного стресса.

Таблица 1. Основные виды биологической и фармакологической активности лигнина [25]

Происхождение образца	Тип образца	Биологическая / Фармакологическая активность	Модель для исследования
1	2	3	4
<i>Антиоксидант, защита против окислительного стресса</i>			
Коммерческие лигнины	Багасса, лигносульфонат и др.	Антиоксидантная активность <i>in vitro</i>	Эритроциты человека
Коммерческие лигнины	Лигнин	Удаление свободных радикалов	Клетки HeLa S3, крысы линии Wistar
Рисовая шелуха	Лигнин	Удаление свободных радикалов	<i>In vitro</i>
Сахарный тростник (<i>Saccharum officinarum</i>)	Багасса	Антиоксидантная активность <i>in vitro</i>	Эритроциты человека
Бамбук (<i>Bambusa</i>)	Лигнофенолы	Предотвращение перексидно-индуцированной смерти клеток	Клеточная линия нейробластомы SHSY5Y
Бук (<i>Fagus crenata</i>)	Лигнофенолы	Антиапоптотический эффект	Клетки PC12
Бук (<i>Fagus crenata</i>)	Лигнофенолы	Подавление окислительного стресса в почках	Индукцированные диабетические крысы
Бук (<i>Fagus crenata</i>)	Лигнофенолы	Сосудистый окислительный стресс и ослабление воспаления	Индукцированные диабетические крысы
Лигноцеллюлоза	Сиреневая и ванилиновая кислоты, полученные из лигноцеллюлозы	Гепатопротекторный эффект против СопА- и СС14-индуцированного повреждения печени	Мыши линии BALB/c, крысы линии Sprague-Dawley
Лиственная древесина	Лигнин	Уменьшение окислительных повреждений ДНК в яйцках	Крысы линии Sprague-Dawley
<i>Антимутагенная и противоопухолевая активность</i>			
Лиственная древесина	Лигнин	Защита от генотоксического действия канцерогенов	Клеточные линии: V79, CaCo-2
Лиственная древесина	Лигнин	Защита от генотоксического действия канцерогенов в гепатоцитах крысы	Крысы линии Sprague-Dawley
Сосновые шишки различных ботанических видов сосны	Лигноуглеводные комплексы	Противоопухолевая активность	Мыши
Сосна (<i>Pinus parviflora</i> Sieb. et Zucc) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Противоопухолевая активность	Мыши
<i>Противовирусная и антимикробная активность</i>			
Японский лесной гриб (<i>Lentinus edodes</i>) выращенный на сахарном тростнике	Лигнофенолы	Противовирусная активность против ВИЧ	ВИЧ-инфицированные клетки MT-4, клетки костного мозга
Анис (<i>Pimpinella anisum</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Противовирусная активность: ВПГ-1 -2; ЦМВ; вирус кори	Клетки Vero и MRC
Черноголовка обыкновенная (<i>Prunella vulgaris</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Противогерпетическая активность	Мыши линии Balb / c, морские свинки
Сосна (<i>Pinus parviflora</i>) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Противовирусные эффекты против ВИЧ-1, вируса гриппа и ВПГ	Мыши
Акация (<i>Acacia mangium</i>) и береза (<i>Betula platyphylla</i>)	Лигнины	Подавление активации промотора NF-kB и ВИЧ-1	Клетки 293-T
Какао (<i>Theobroma cacao</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Противовирусная активность	Клетки RAW264.7 и J774.1
Сосна (<i>Pinus parviflora</i>) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Антимикробная активность	Различные микроорганизмы (<i>Escherichia coli</i> GN2411 и др.)
<i>Иммуномодулирующие эффекты</i>			
Анис (<i>Pimpinella anisum</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Иммуностимулирующий эффект	Клетки RAW264.7

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
Сосна (<i>Pinus parviflora</i>) (сосновые шишки)	Лигноуглеводные комплексы	Иммуностимулирующий эффект	Мыши
Кампо (японская трава)	Лигноуглеводные комплексы	Модуляция кишечной иммунной системы	Мыши линии C3H/HeJ
Какао (<i>Theobroma cacao</i>)	Лигноуглеводные комплексы	Иммуномодулирующая активность	Клетки RAW264.7 и J774.1
Кишечная активность			
Сахарный тростник (<i>Saccharum officinarum</i>)	Багасса	Противодиарейный препарат	Свиньи
Хвойные и листовые породы	Лигносulfонаты	Модуляция кишечной микросреды	Крысы линии Sprague-Dawley

Как уже отмечалось, лигнин используется в медицине для доставки лекарственных препаратов к очагам поражения в виде гидрогелей [14–16]. Для этой же цели служат и нанотрубки, синтезированные на основе лигнина [34, 35]. Было установлено, что нанотрубки можно использовать для доставки ДНК в клетки HeLa человека в культуре ткани без вспомогательных агентов. Эти исследования включали в себя добавление нанотрубок, покрытых ДНК, кодирующей белок зеленой флуоресценции, к клеткам HeLa. Через 48 ч появились флуоресцентные очаги, которые коррелировали с увеличивающейся дозой ДНК, что указывало на успешную доставку и экспрессию ДНК. По сравнению с углеродными нанотрубками цитотоксичность нанотрубок на основе лигнина была существенно ниже.

Как показывают результаты опубликованных работ, лигнин обладает высокой биологической активностью по отношению к различным патогенам, включая вирусы, что делает исследования в этой области весьма актуальными, особенно на фоне пандемии COVID-19.

3D-печать

Появление 3D-печати связано с необходимостью изготовления изделий сложной формы с точными размерами и необходимыми эксплуатационными характеристиками, являющихся либо частью какого-то механизма, либо любого другого объекта, включая биологические имплантаты. Среди всех методов получения таких изделий наиболее популярным является формование отложением из расплава (FDM). С помощью FDM 3D-объекты получают путем последовательного осаждения слоев расплавленного полимера. В этом методе осаждение расплава полимера достигается путем проталкивания твердого волокна полимера (диаметром от 2 до 3 мм) через цилиндрическую нагретую камеру, где он плавится.

Затем расплавленная масса проталкивается через горячее сопло точного размера твердым волокном, которое действует как поршень. Головка сопла обычно перемещается в плоскости X – Y для контролируемого осаждения расплавленного слоя, который постепенно затвердевает на платформе, которая в свою очередь продвигается в направлении Z, чтобы обеспечить формирование следующего слоя. Управление 3D-печатью осуществляется с помощью специальной компьютерной программы [36].

Волокно для печати готовят, расплавляя полимер совместно с некоторыми добавками и пропуская его через экструдер с последующим охлаждением. В качестве сырья используют термопласты, такие как полимолочная кислота (PLA) [37], поликапролактон (PCL) [38], этилен-винилацетат (EVA) [39] и акрилонитрил-бутадиен-стирол (ABS) [40]. Кроме них для FDM-печати также могут быть использованы материалы, имеющие температуру стеклования и температуру плавления ниже температуры, используемой для такой печати. При этом необходимо учитывать следующие факторы: поперечное сечение волокна, скорость печати, температура печати и механические свойства, как волокна, так и трехмерных объектов.

Полимерные компоненты древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин) в определенных условиях, в присутствии пластификаторов могут переходить из стеклообразного релаксационного состояния, в котором они находятся в обычных условиях, в высокоэластическое, но не способны плавиться. Поэтому их используют скорее как вспомогательные материалы в составе композитов на основе полимеров, образующих расплавы. Среди них более широкое использование для 3D-печати получила целлюлоза в виде микрокристаллической целлюлозы, простых и сложных эфиров и целлюлозных нановолокон [41].

Влияние лигнина на результаты 3D-печати зависит от состава используемой композиции. Натронный лигнин ели в количестве 20, 40% от смеси с PLA снижает показатели механической прочности биокompозита, однако значительно увеличивает его антиоксидантную активность [42]. Сульфатный лигнин сосны в составе композиции с PLA влияет на прочность разнонаправлено: модуль Юнга композита увеличивается от 2.31 ГПа в контрольном опыте до 2.33 ГПа (5% лигнина), 2.41 ГПа (10% лигнина) и 2.39 ГПа (15% лигнина), тогда как прочность на растяжение снижается с увеличением концентрации лигнина [43]. PLA в сочетании с хвойным сульфатным лигнином и касторовым маслом является хорошей радикальной ловушкой, что может быть использовано в здравоохранении при лечении ран [44]. Как показало сравнительное изучение, сульфатный лигнин, органосолVENTный лигнин и лигносульфонат в композиции с PLA при содержании 5, 10 и 15% снижают прочность на изгиб и ударную прочность биокompозита [45].

Более перспективные результаты получены при сочетании лигнина с другими плавкими полимерами. Так, композит, состоящий из лигнина (хвойного сульфатного или органосолVENTного листовенного), нитрил-бутадиенового каучука, нейлона и углеродных волокон, обладает высокими показателями механической прочности и отвечает требованиям, предъявляемым к материалам для 3D-печати [46]. Например, введение 40% листовенного лигнина увеличило модуль Юнга полученного образца от 1.77 до 3.01 ГПа, при этом прочность на растяжение составляет 55 МПа.

По мнению авторов, для разработки полимерных композиций для 3D-печати предпочтительнее использовать листовенный лигнин, поскольку в нем доминируют связи β -O-4 и имеются длинные алифатические боковые цепи, которые обеспечивают гибкость в сегментах лигнина. Хвойный лигнин, напротив, содержит значительное количество жестких сегментов, состоящих из дифенильных структур и структур дифенилового эфира. Неслучайно поэтому температура стеклования листовенного лигнина составляет 87 °С, а хвойного сульфатного – 181 °С. Пример готовой продукции 3D-печати приведен на рисунке 2.

Помимо FDM 3D-объекты получают также с помощью стереолитографии, в том числе с использованием лигнина [47, 48]. Суть метода заключается в том, что отверждение полимера, находящегося в жидком состоянии, происходит за счет фотоинициированной лазерным излучением или излучением ртутных ламп полимеризации фотополимеризующейся композиции. В работе [49] хвойный сульфатный лигнин в количестве 0.2, 0.4, 0.5, 0.8 и 1.0% вводили в фотореактивную метакрилатную смолу в качестве армирующего компонента.

Результаты испытаний на растяжение показали, что включение лигнина в композит увеличивает предел прочности на растяжение на 46–64%, а модуль Юнга – на 13–37% для композитных материалов после отверждения по сравнению с контрольным образцом (без добавления лигнина). При использовании хвойного сульфатного лигнина в количестве 0.4% предел прочности при растяжении после отверждения печатного композита достигал наибольшего значения 49.0 МПа, по сравнению с контрольным образцом с 30.7 МПа.

Помимо рассмотренных существуют и другие методы 3D-печати: 3DP-Printing Technique [50], Direct Ink Writing [51], Inkjet Printing [52], однако широкого распространения они еще не получили.



Рис. 2. Изделие, полученное методом 3D-печати из композиции, содержащей 40% органосолVENTного листовенного лигнина, в форме дубового листа [46]

Углеродные волокна

Движущей силой развития производства углеродных волокон являются все возрастающие требования по снижению выбросов CO₂, существенный вклад в которые вносят выбросы автомобилей. Так, если в 2012 г. средняя эмиссия диоксида углерода автомобилями концерна Фольксваген составляла 130 г CO₂/км, то в 2020 г. требования для всей Германии составляют 95 г CO₂/км, а в перспективе (2050 г.) они должны снизиться до 20 г CO₂/км. В Евросоюзе, США и Японии в 2020 г., соответственно, – 95, 114 и 113 г CO₂/км [53].

Основным ресурсом достижения указанных нормируемых показателей является уменьшение массы отдельных частей автомобиля на ~ 50% при сохранении его эксплуатационных и прочностных характеристик. Поэтому неслучайно, что все большее использование в автомобилестроении находят углеродные волокна, позволяющие снижать вес изделий вплоть до 60% при той же функциональности. Однако для получения углеродных волокон используется дорогое сырье – полиакрилонитрил (PAN), на долю которого приходится более 50% стоимости продукции, в связи с чем в качестве альтернативного источника сырья рассматривается лигнин [53]. К тому же из лигнина не образуются таких токсичных соединений, сопровождающих высокотемпературную переработку PAN, как синильная кислота.

Процесс получения углеродных волокон из PAN включает в себя следующие стадии: прядение волокна, стабилизация волокна, карбонизация волокна. Особенности строения и химического состава технических лигнинов делают необходимым использование предварительной очистки и фракционирования сырья. Для использования лигнина в качестве сырья для получения углеродных волокон он должен отвечать достаточно жестким требованиям: содержание лигнина > 99%, остаточные углеводы < 500 ppm, летучие вещества < 5%, зола < 1000 ppm, неплавящиеся частицы размером более 1 мкм < 500 ppm [54]. Для удаления водорастворимых примесей из сульфатного лигнина используют многократную промывку водой в присутствии HCl, поддерживая pH < 5 [55]. После такой очистки, смешения лигнина с пластификатором – полиэтиленоксидом (PEO), прядения из расплава и последующих стадий стабилизации и карбонизации можно получить углеродное волокно с максимальной прочностью на растяжение 458 МПа.

Высокая полидисперсность лигнина негативно сказывается на качестве углеродных волокон. В связи с этим рекомендуется его предварительное фракционирование методом ультрафильтрации. Установлено, что существует взаимосвязь между температурой стеклования фракций сульфатного лигнина и среднечисленной молекулярной массой. Низкомолекулярный лигнин демонстрирует хорошие характеристики текучести. Нефракционированный лигнин и фракции со среднемассовой молекулярной массой выше 5 кДа не размягчаются и требует их предварительная модификация [56].

Наиболее распространенным способом производства полимерных волокон является прядение из расплава, в соответствии с которым расплав пропускают через небольшие отверстия (фильеры) и вытягивают в тонкие волокна. Преимуществом процесса является высокая скорость прядения и отсутствие растворителей. Как уже отмечалось, лигнин при нагревании в присутствии пластификаторов может переходить из стеклообразного в высокоэластическое состояние, однако он не способен к плавлению. Основная проблема использования лигнина для получения углеродных волокон состоит в том, что имеется очень узкое «окно» между температурой стеклования и температурой его деструкции. Иными словами, температура деструкции может оказаться ниже температуры, необходимой для прядения волокна из расплава. С целью снижения температуры стеклования используется модификация технических лигнинов, главным образом, с помощью этерификации [57–60].

Для снижения температуры прядения из расплава используется экструзия при высоком давлении. При увеличении давления от 0.6 до 40 МПа температуру прядения хвойного уксуснокислого лигнина удалось снизить от 320 °С до 220 °С [61].

В качестве примера на рисунке 3 показаны волокна, полученные из листового лигнина, а на рисунке 4а – из хвойного. Можно заметить, что лигниновые волокна достаточно гибкие, поскольку их можно наматывать на катушку.

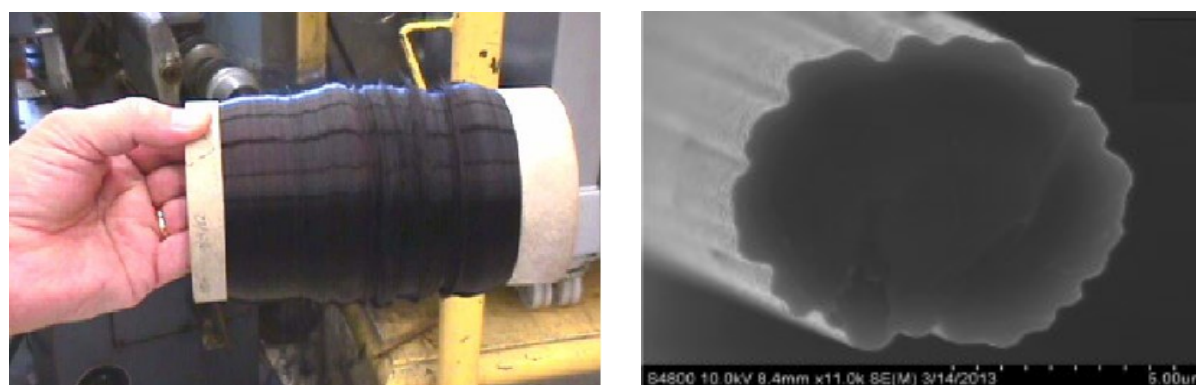
Помимо прядения из расплава волокна полимеров получают методом электропрядения. Суть метода заключается в следующем. Раствор полимера (или расплав) помещают в шприц, игла которого играет роль положительно заряженного электрода и фильеры. Под шприцом находится отрицательно заряженная подложка (коллектор). С помощью шприца раствор (или расплав) подают в фильеру. При воздействии электрического поля, создаваемого высоким напряжением, капля раствора (расплава) полимера на конце фильеры деформируется в конический объект, называемый «конус Тейлора». Как только электростатическая сила преодолевает поверхностное натяжение раствора полимера, из кончика тейлоровского конуса выбра-

сывается струя раствора, и начинается электропрядение. Затем происходит растяжение и провисание струи, и образуется длинная, тонкая, петлевидная нить. Из-за высокой скорости вытягивания нити и испарения растворителя диаметры волокон могут быть значительно уменьшены с сотен микрометров до десятков нанометров за <math>< 50</math> мс. Образовавшиеся нити накапливаются в случайном порядке в виде нетканого материала (mat) на коллекторе [62]. С помощью такой технологии получены полые и сплошные волокна из органосолventного лигнина в этаноле [63] и других технических лигнинов [64]. Полученные методом электропрядения волокна относятся к классу углеродных нановолокон, диаметр которых составляет 200–400 нм [65], в то время как для углеродных волокон он составляет 10–20 мкм [54].

После прядения сформированные полимерные волокна подвергаются стабилизации, которую осуществляют, нагревая волокна до 200–300 °С на воздухе. Основными целями этого этапа являются сшивание макромолекул лигнина и получение структуры, которая может предотвратить слияние (сплавление) волокон во время карбонизации при более высоких температурах. В ходе такой термостабилизации происходит выделение воды, метанола, метана и оксидов углерода. Содержание водорода непрерывно уменьшается тогда, когда содержание кислорода сначала увеличивается, а затем снижается. Кроме того, образуются карбонильные и карбоксильные группы, а также происходит конденсация ароматических колец [66, 67]. В результате термостабилизации получают окисленные волокна лигнина с более высокими значениями температуры стеклования и способностью сохранять морфологию волокон в процессе последующей карбонизации. При этом реакции окисления протекают преимущественно на поверхности волокон, а более глубокие слои практически не затрагиваются [68].



Рис. 3. Лигниновые волокна, сформированные в виде полотна методом прядения из расплава [53]



a

б

Рис. 4. Лигниновое волокно, полученное из смеси сульфатного хвойного лигнина и полиэфира методом прядения из расплава (*a*) [73]; углеродное волокно из ацетилированного сульфатного хвойного лигнина (*б*) [74]

На следующем этапе стабилизированные волокна, способные выдерживать высокие температуры, карбонизируются при температуре 800–1400 °С в атмосфере инертного газа (азота или аргона). В течение карбонизации содержание кислорода и водорода значительно уменьшается, а содержание углерода увеличивается до >92% [69]. Под влиянием высокой температуры химическое строение лигнина существенно изменяется. Карбонильные и карбоксильные группы, образовавшиеся на стадии стабилизации, разрушаются, а относительная доля конденсированных структур возрастает [70]. При карбонизации стабилизированных волокон, полученных из PAN, происходит их графитизация, т.е. образование высококонденсированных ароматических плоских структур. Волокна на основе лигнина не проявляют тонкой структуры графитизации, даже при температуре карбонизации 1400 °С и продолжительности обработки 10 ч [71, 72]. Стабилизированное и карбонизированное волокно из лигнина показано на рисунке 4б.

На наш взгляд, неспособность лигнина образовывать в условиях получения углеродных волокон высокоупорядоченных структур объясняется его неоднородностью. Являясь полифункциональным, полидисперсным, нерегулярным гетерополимером [75], он представляет собой сырье, из которого трудно получить однородную продукцию, обладающую необходимыми потребительскими свойствами. Применительно к производству углеродных волокон это означает соответствие требуемым прочностным характеристикам.

По имеющимся данным, для того чтобы углеродное волокно стало привлекательным для автомобильной промышленности, оно должно иметь предел прочности на разрыв 1.72 ГПа, а модуль упругости – 172 ГПа при стоимости \$11–\$15.40/кг. Лучшие образцы углеродного волокна на основе лигнина, произведенные на сегодняшний день, имеют среднюю прочность 1.07 ГПа, а модуль упругости – 82.7 ГПа [65]. Для сравнения углеродное волокно на основе PAN имеет прочность 2.52 ГПа.

Отмечается, что усилия по дальнейшему увеличению прочности ограничены отсутствием подходящих лигнинов, то есть лигнинов, которые отвечают строгим требованиям к прядению из расплава.

Имеется опыт получения углеродных волокон из композита гидролизного лигнина и PAN с максимальным содержанием лигнина 80% и прочностью 50 МПа [76]. Углеродные волокна получают также и из целлюлозы [77].

Биотопливо

Использование технических лигнинов, главным образом гидролизного лигнина, в качестве топлива и их газификация известны уже давно [6]. В последние годы разработаны новые методы деструкции лигнина с получением жидких продуктов, которые можно рассматривать как биотопливо, либо как источник прекурсоров для химического синтеза.

Пиролиз технических лигнинов (сульфатного, органосолвентного, лигносульфонатов, гидролизного и некоторых других) в присутствии муравьиной кислоты и спирта позволяет получать жидкие продукты (bio-oils) с выходом выше 80%, представляющие собой сложную смесь низкомолекулярных соединений (рис. 5) [78, 79].

При ожигении гидролизного лигнина при 250 °С в течение 1 ч в смеси этанол-вода образуется до 70% продуктов с $M_w \approx 1000 \text{ g mol}^{-1}$ и общим содержанием гидроксиллов $\sim 442 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Из полученных продуктов в реакции оксипропилирования с пропиленоксидом в присутствии глицерата калия, как инициатора, при температуре 150 °С синтезированы полиолы, а из них полиуретаны [80].

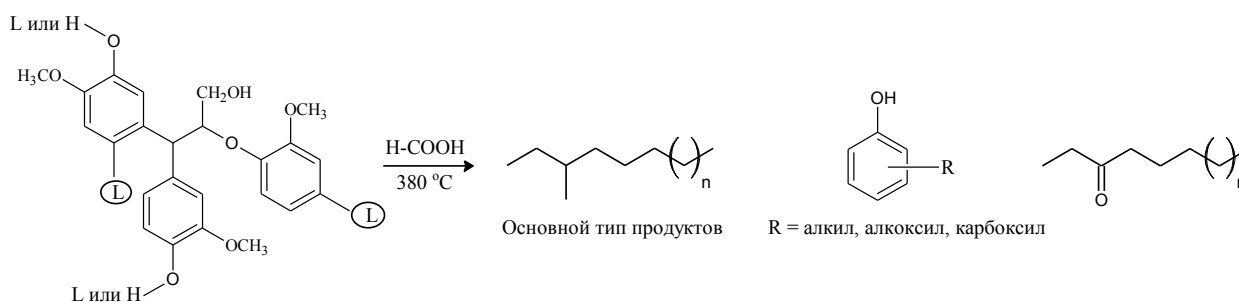


Рис. 5. Продукты, образующиеся при пиролизе лигнина в присутствии муравьиной кислоты [79]

Валоризация лигнина через мономерные соединения

Основным направлением получения из лигнина продуктов с высокой добавленной стоимостью считается выделение и использование мономерных соединений [81–84]. Для селективной деструкции лигнина до мономеров используются каталитические методы, позволяющие расщеплять связи α -O-4 и β -O-4. К ним относятся гидрогенолиз, окисление, электрохимическое восстановление и окисление, фотохимическая и энзиматическая деструкция, дериватизация с последующим восстановительным расщеплением (DFRC) и восстановительное расщепление. Подробное рассмотрение указанных реакций, включая их механизмы, приведено в обзоре [85]. Здесь мы приводим только наиболее значимые с точки зрения выхода мономеров публикации. Содержание связей α -O-4 и β -O-4 приведено в таблице 2.

Для того чтобы определить эффективность того или иного метода деструкции лигнина, необходимо определить максимально возможное (теоретическое) значение выхода мономеров. В работе [87] предложен метод определения теоретического выхода по уравнению:

$$Y = \frac{A - C}{A + C} \cdot 100,$$

где Y – сумма выходов мономерных ароматических соединений, %; A – сумма связей α -O-4 и β -O-4 (п/100 ФПЕ); C – сумма связей 5-5 и 4-O-5 (п/100 ФПЕ).

Для древесины хвойных пород теоретический выход мономерных ароматических соединений составил 23%, для древесины лиственных – 51%.

Гидрогенолиз

Для независимой проверки полученных результатов расчетные данные были сопоставлены с результатами исследований, выполненных в области селективной деструкции лигнина (табл. 3). Как показывают данные таблицы, несмотря на разнообразие исследованных пород древесины и условий проведения экспериментов, выход мономерных продуктов достаточно близко приближается к теоретически возможному как для хвойных (23%), так и для лиственных пород (51%). Это свидетельствует о правильности предлагаемой методики определения предельной степени селективной деструкции лигнина.

Типичные продукты селективной деструкции хвойного и лиственного лигнинов представлены на рисунке 6. Состав продуктов достаточно однородный. Нативный хвойный лигнин дает главным образом 4-пропанолгваякол **1** и пропилгваякол **2**. Нативный лиственный лигнин, в дополнение к этим соединениям, дает 4-пропанолсирингол **4** и 4-пропилсирингол **5**, вследствие наличия в лиственном лигнине гваяцилпропановых и сирингилпропановых единиц.

Механизм реакций превращения модельного димера, содержащего связь β -O-4, показан на рисунке 7.

Состав продуктов гидрогенолиза лигнина зависит, в том числе, от используемого катализатора. Исследование модельного димера **7** (рис. 7) показало, что в одинаковых условиях (метанол; H_2 , 34.5 bar; 150 °C) расщепление связи β -O-4 происходит по разным направлениям в зависимости от состава катализатора [98]. При взаимодействии с Pd/C в результате деструкции связи образуются гваякол **8** и 4-пропанолгваякол **1**, т.е. это направление включает в себя удаление α -гидроксильной группы, но не затрагивает γ -ОН. При использовании в качестве катализатора системы Zn/Pd/C связь расщепляется через промежуточный комплекс с образованием гваякола **8** и 4-пропилгваякола **2**. Таким образом, это направление протекает через стадии гидрирования и деоксигенирования.

По иному механизму протекает гидрогенолиз нативного лигнина в отсутствие внешнего источника H_2 в смеси этанол/вода 1 : 1 (Pd/C; Ar, 4 bar; 195 °C). Авторы работы [90] полагают, что роль такого источника играет муравьиная кислота, образующаяся из углеводов. Выход мономерных арилпропенов **3**, **6** в этих условиях составляет для хвойного нативного лигнина 23%, для лиственного – 49% (рис. 8).

Выход мономеров из выделенных препаратов лигнина значительно ниже, чем из нативного лигнина. Это объясняется частичной деструкцией арилэфирных связей в процессе выделения лигнина из древесины. Если в нативном лигнине содержание алкиларильных простых эфирных связей составляет 79/100 ФПЕ, то, например, в сульфатном – только 23/100 ФПЕ (табл. 2). В результате гидрогенолиза сульфатного

лигнина образуется 4% мономерных продуктов [82], органосолventного лигнина бука – 10.9% [99], органосолventного лигнина березы – 14% [83], 22.7% [100], что в несколько раз ниже по сравнению с нативным лигнином (табл. 3).

Таблица 2. Содержание арилэфирных связей (α -O-4 и β -O-4) в нативном лигнине (в древесине), выделенных препаратах лигнина и технических лигнинах древесины ели [86]

Препарат	Содержание, п/100 ФПЕ
Нативный лигнин	79
Лигнин Фрейденберга	71
Лигнин Бьеркмана	61
Лигнин Пеппера	44
Натронный лигнин	36
Натронно-АХ лигнин	24
Сульфатный лигнин	23
Сульфатно-АХ лигнин	22
Гидролизный лигнин	61

Таблица 3. Выход мономерных продуктов при селективной деструкции нативного лигнина в процессах гидрогенолиза

№	Образец древесины	Условия процесса	Выход мономерных продуктов деструкции, масс. % к лигнину**	Ссылка
Хвойные породы				
1	Ель (<i>Picea glauca</i> Moench (Voss))	Диоксан/вода (1 : 1) Pd/C, 468 К, 5 ч, 3.4 МПа H ₂	24	88
2	Ель (<i>Picea excelsa</i>)	Бензол, Co ₂ (CO) ₈ , 443 К, 24 ч, 10 МПа H ₂ /CO (1 : 1)	24.5	89
3	Сосна (<i>Pinus sylvestris</i>)	EtOH/H ₂ O, Pd/C (5 моль %), 195 °С, 1 ч	23	90
4	Сосна (<i>Pinus radiata</i>)	Диоксан/вода (1 : 1) Pd/C, 468 К, 24 ч, 3.45 МПа H ₂	21	91
5	Сосна*	Метанол, Pd/C, ZnCl ₂ , 498 К, 12 ч, 3.4 МПа H ₂	19	92
6	Сосна*	Вода, H ₃ PO ₄ , LiTaMoO ₆ , Ru/C, 503 К, 24 ч, 6 МПа H ₂	21.2	93
Лиственные породы				
7	Береза (<i>Betula pendula</i>)	EtOH/H ₂ O, Pd/C (5 моль %), 195 °С, 1 ч	49	90
8	Береза (<i>Betula pendula</i>)	Метанол, Ru/C, 523 К, 3 ч, 1 МПа H ₂	47.2	94
9	Береза (<i>Betula platyphylla</i> Suk)	Диоксан/вода, H ₃ PO ₄ , Pt/C, 473 К, 4 ч, 4 МПа H ₂	46.4	95
10	Береза*	Метанол, Pd/C, ZnCl ₂ , 498 К, 12 ч, 3.4 МПа H ₂	55	92
11	Береза*	Вода, Ni-W ₂ C/AC, 508 К, 4 ч, 6 МПа H ₂	46.5	96
12	Береза*	Метанол, Ni/C, 473 К, 6 ч, аргон	54	97

*Видовая принадлежность не приведена.

**В % к лигнину Класона в древесине.

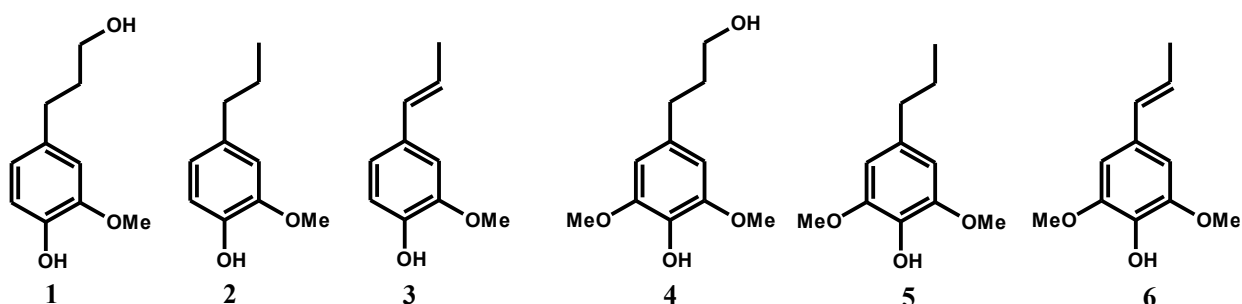


Рис. 6. Основные продукты гидрогенолиза нативного лигнина древесины хвойных и лиственных пород

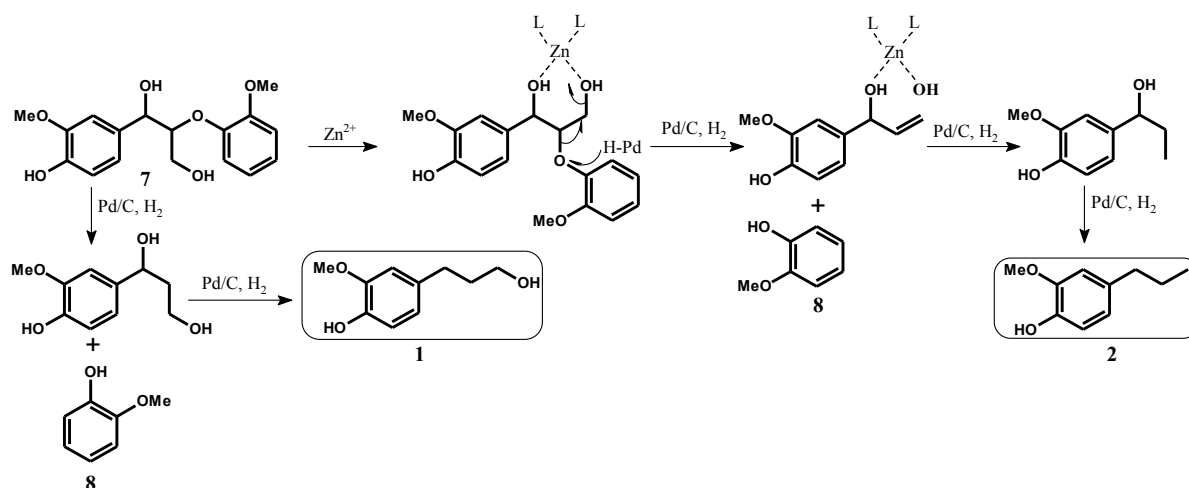


Рис. 7. Предполагаемый механизм реакций гидрогенолиза связи β -O-4 в модельном соединении лигнина [98]

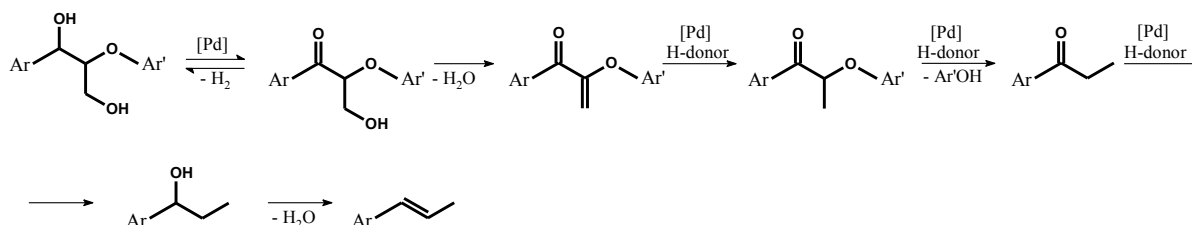


Рис. 8. Предполагаемый механизм образования арилпропена в условиях гидрогенолиза нативного лигнина в отсутствие внешнего источника водорода [90]

Селективное окисление

Для селективного окисления лигнина используются различные катализаторы, такие как метилтриоксорений (MTO), N,N' -бис(салицилиден)этилендиамин (Salen complexes), 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксильный радикал (TEMPO), полиоксометалаты (POMs), а также другие соединения [85]. При таком окислении наблюдаются те же закономерности, что и при гидрогенолизе: выход мономеров при окислении модельных соединений и нативного лигнина приближается к теоретическому, тогда как при окислении выделенных препаратов и технических лигнинов он значительно ниже. Наиболее отчетливо эти закономерности проявляются при каталитическом окислении лигнина кислородом и нитробензолом в работах Тарабанько с соавторами (табл. 4), который установил механизм протекающих реакций [101, 102].

Максимальный выход ванилина при окислении нативного хвойного лигнина кислородом – 23.1% (опыт № 6), т.е. практически столько же, сколько составляет теоретический выход мономеров при гидрогенолизе (23%). Для листовного нативного лигнина эти значения составляют, соответственно, 43% (51%). При окислении нитробензолом максимальный выход из хвойного нативного лигнина 20–27% (опыт № 4), из листовного – 47% (опыт № 11), т.е. также достаточно близко к теоретическим значениям. Для всех технических лигнинов выход ванилина заметно ниже, в сравнении с нативным лигнином. Механизм протекающих реакций представлен на рисунке 9.

Реакция начинается с дегидратации фенольных ФПЕ лигнина с последующим окислением до соответствующих феноксильных радикалов. Эти радикалы далее подвергаются либо диспропорционированию (направление 1), либо теряют протон и окисляются (направление 2). В обоих случаях образуется один и тот же ключевой хинонметид, из которого в результате нуклеофильного присоединения гидроксид-аниона и деструкции связи C-OR образуется фрагмент типа кониферилового альдегида. Далее следует ретро-альдольное расщепление с образованием ванилина.

Таблица 4. Сравнение выхода ванилина при окислении нативного и технических лигнинов молекулярным кислородом и нитробензолом в щелочной среде [103]

№	Тип лигнина	Окислитель, катализатор	Выход, мас-совый % от лигнина
<i>Хвойная древесина (нативный лигнин)</i>			
1	Древесина ели (28% лигнина)	Воздух, без катализатора	11.4
2	Древесина ели	Воздух, Cu(OH) ₂ , 10% от массы древесины	18.9
3	Древесина ели	Воздух, MnO ₂ , 10% от массы древесины	18.2
4	Древесина ели	Нитробензол	20–27
5	Древесина сосны	Кислород, без катализатора	12.9
6	Древесина сосны	Кислород, Cu(OH) ₂	23.1
7	Древесина сосны, пораженная бурой гнилью	Кислород, Cu(OH) ₂	19.8
<i>Лиственная древесина (нативный лигнин)</i>			
8	Древесина осины	Кислород, CuO, Проточный реактор	36*
9	Древесина осины	Нитробензол	43.6*
10	Древесина березы	Кислород, Cu(OH) ₂	43*
11	Древесина березы	Нитробензол	47*
<i>Хвойная древесина (технические лигнины)</i>			
12	Хвойные лигносульфонаты	Воздух, без катализатора	5–7
13	Хвойные лигносульфонаты	Кислород, Cu(OH) ₂	12
14	Хвойные лигносульфонаты	Нитробензол	16
15	Хвойные лигносульфонаты	Кислород, Co(OH) ₃ , Mn ₂ O ₄	10–15.5
16	Сульфатный лигнин	Кислород, без катализатора	4.5–10.8
17	Сульфатный лигнин	Нитробензол	13.1
<i>Лиственная древесина (технические лигнины)</i>			
18	Лигносульфонаты из эвкалипта	Кислород, Cu(OH) ₂	13.4*
19	Гидролизный лигнин из быстрорастущего тополя	Кислород, Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃	15*

* Объединенный выход ванилина и сиреневого альдегида.

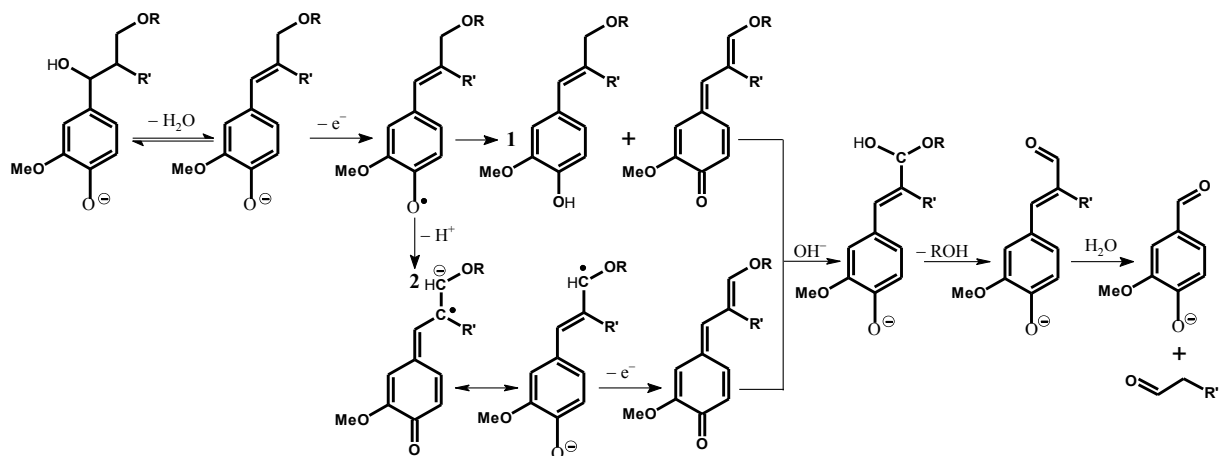


Рис. 9. Механизм реакций образования ванилина в процессе каталитического окисления лигнина кислородом в щелочной среде [102]

Близкие значения выхода мономеров при гидрогенолизе и каталитическом окислении лигнина – в определенной степени удивительный факт, поскольку обсуждаемые реакции протекают по совершенно разным механизмам, в разных средах и условиях проведения реакции. На наш взгляд, рациональное объяснение данного феномена заключается в следующем. Нативный лигнин, по-видимому, представляет собой разветвленную молекулу, основная цепь которой состоит из ФПЕ, связанных между собой главным образом связями, устойчивыми в жестких условиях гидрогенолиза и окисления. Наиболее вероятными претендентами на эту роль являются углерод-углеродные и диарилэфирные связи. Основная цепь имеет ответвления, связанные с ней неустойчивыми в указанных условиях связями, а именно связями α -O-4 и β -O-4. Конечно, реальное строение нативного лигнина значительно сложнее. Мы предлагаем лишь упрощенную схему, позволяющую объяснить опубликованные экспериментальные данные.

Экономические аспекты валоризации лигнина

Судя по содержанию обзора [104], в настоящее время данных для экономического анализа жизнеспособности валоризации лигнина через мономерные соединения, включающего в себя стоимость сырья биомассы, капитальные расходы, эксплуатационные расходы, размер рынка и цену продажи целевого продукта еще крайне недостаточно.

Сегодня только один мономерный продукт деструкции лигнина, а именно ванилин, получаемый в результате каталитической окислительной деструкции лигносульфонатов, имеет коммерческое значение и выпускается фирмой *Vogegaard*. В 2010 г. мировая потребность ванилина составляла 16000 т и увеличивалась на 2–4% в год. Сейчас около 85% ванилина синтезируется из продуктов переработки нефти и только 15% – окислением лигносульфонатов [105].

Что же касается валоризации технических лигнинов как таковых, без предварительной деполимеризации, то, как уже отмечалось, из 55 млн т образующегося сульфатного лигнина только 2% используются для получения диспергирующих и связующих агентов, а остальное сжигается в системе регенерации щелоков. Производство лигносульфонатов, являющихся сырьем для получения ванилина и поверхностно-активных веществ, составляет около 1 млн т в год и постоянно уменьшается [3].

При имеющихся на территории РФ запасах гидролизного лигнина около 95 млн т, из него производится и продается только 300 т/год в виде лекарственного препарата Полифепан [8]. Однако и для этого представителя технических лигнинов в последнее время появились перспективные, на наш взгляд, разработки, способствующие получению из него новых продуктов с высокой добавленной стоимостью.

При окислении гидролизного лигнина пероксидом водорода в кислой среде получен препарат лигнина, полностью растворимый в воде в присутствии небольшого количества щелочи [106]. Окисленный гидролизный лигнин (ОГЛ) обладает физико-химическими свойствами, позволяющими использовать его в ряде областей промышленности и в медицине. По сорбционной способности ОГЛ превосходит известный энтеросорбент Полифепан, а по поверхностно-активным свойствам превосходит лигносульфонаты и на фоне постоянного снижения выпуска лигносульфонатов он может стать им альтернативной заменой [107].

Кроме того, недавно опубликованы результаты исследования влияния ОГЛ на формирование структуры известного класса катализаторов – цеолитов. Установлено, что добавка ОГЛ увеличивает мезопористость катализатора и за счет этого увеличивается степень превращения и селективность реакции циклизации сложного эфира *O*-арил-3-арилпропиновой кислоты до кумарина [108].

На основе ОГЛ получены гидрогели лигнина, отличающиеся высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам, таким как свинец, железо и медь, составляющей в зависимости от содержания кислых групп в лигнине и молярной массы сорбата ~25–50% от массы лигнина, в связи с чем их можно использовать для очистки сочных вод химических предприятий [23].

Из новых направлений валоризации технических лигнинов неплохие перспективы имеет получение углеродных волокон. Предполагается, что в 2020 году мировой спрос на углеродное волокно составит 140000 т на сумму 4.5 млрд долларов. Однако основной проблемой использования углеродного волокна является его высокая цена. Себестоимость производства углеродного волокна на основе PAN составляет \$15/кг. Причиной такой высокой цены является высокая стоимость PAN, поэтому лигнин как природный возобновляемый прекурсор с высоким содержанием углерода может быть идеальным и недорогим источником сырья. Цена на лигнин зависит от его происхождения. Для лигнина с низкой чистотой она составляет \$50–280/т, для сульфатного лигнина – \$260–500/т, для лигносульфонатов – \$180–500 /т. Даже если использовать верхнее значение, то цена за 1 кг составит \$0.5 [109].

Углеродное волокно широко используется не только в автомобильной, но также в спортивной и аэрокосмической промышленности. Тем не менее именно автомобильная промышленность считается перспективным сектором для замены стали на углеродные волокна. По сравнению с ценой \$4/кг для обычной стали и \$8/кг для высокопрочной стали цена на углеродное волокно должна составлять около \$7–11/кг. По прогнозам углеродное волокно, полученное из лигнина, в качестве альтернативы PAN будет стоить около \$7/кг [65] или \$9.4/кг (\$4.22/фунт) [54].

Все приведенные в обзоре литературные данные дают надежду на то, что известное крылатое выражение «из лигнина можно делать все что угодно, кроме денег», в обозримой перспективе останется в прошлом.

Заключение

Литературные данные относительно валоризации технических и других препаратов лигнина имеют не только прикладное, но и фундаментальное значение, поскольку позволяют несколько по-иному взглянуть на строение нативного лигнина. Ранее нами предложена модель распределения связей α -O-4 и β -O-4 в нативном хвойном лигнине, в соответствии с которой он содержит три различающиеся по реакционной способности фракции, что находит свое отражение на кривых делигнификации сульфатной варки древесины хвойных пород [110, 111]. Первая из них, составляющая 23% от лигнина, представляет собой фракцию, содержащую связи α -O-4 и β -O-4 в фенольных ФПЕ. Как показало изучение химического состава щелоков, отобранных на начальной стадии варки, из нее образуется 23–25% от лигнина мономерных и несколько димерных соединений [85]. Кроме того, при гидрогенолизе и каталитическом окислении нативного лигнина выход мономеров приближается к теоретическому: 23% для хвойного и 51% для лиственного. Это позволяет предположить, что нативный лигнин является разветвленной молекулой, боковые звенья которой представляют собой преимущественно мономерные звенья, связанные с основной цепью связями α -O-4 и β -O-4 (см. разделы Гидрогенолиз и Селективное окисление).

Еще один вывод, важный с точки зрения валоризации лигнина, можно сделать, сопоставляя результаты исследований хвойного и лиственного лигнинов. Так, установлено, что для разработки полимерных композиций для 3D-печати предпочтительнее использовать лиственный лигнин, поскольку в нем доминируют связи β -O-4 и имеются длинные алифатические боковые цепи, которые обеспечивают гибкость в сегментах лигнина, температура стеклования составляет 87 °С, а хвойного – 181 °С (см. раздел 3D-печать). Температура стеклования важна и для получения углеродных волокон, и, видимо, поэтому испытания технологии производства углеродных волокон, объемом 1000 кг по сырью, проводились с использованием именно лиственного лигнина [53], хотя авторы исследования и не указывают конкретной породы этой древесины и метода выделения лигнина.

Как уже отмечалось, при гидрогенолизе и каталитическом окислении нативного лигнина выход мономеров из лиственного лигнина в 2 с лишним раза выше, чем из хвойного.

Все эти факты можно объяснить, на наш взгляд, тем, что лиственный лигнин является менее конденсированным и менее разветвленным и потому более «линейным», во всяком случае, имеются прямые доказательства, полученные методом масс-спектрометрии, о линейном строении низкомолекулярных фракций лигнина, выделенного из древесины эвкалипта [112].

Список литературы

1. Ragauskas A.J., Beckham G.T., Bidy M.J., Chandra R., Chen F., Davis M., Davison B.H., Dixon R.A., Gilna P., Keller M., Langan P., Naskar A.K., Saddler J.N., Tschaplinski T.J., Tuskan G.A., Wyman C.E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery // *Science*. 2014. Vol. 344. 1246843. DOI: 10.1126/science.1246843.
2. Wu X., Fan X., Xie S., Lin J., Cheng J., Zhang Q., Chen L., Wang Y. Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions // *Nature Catalysis*. 2018. Vol. 1. Pp. 772–780. DOI: 10.1038/s41929-018-0148-8.
3. Berlin M., Balakshin M. Industrial lignins, analysis, properties and applications // *Bioenergy Research: Advances and Applications*. 2014. Vol. 18. Pp. 315–336. DOI: 10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8.
4. Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review // *Renew Sustain Energy Rev*. 2013. Vol. 21. Pp. 506–523. DOI: 10.1016/j.rser.2012.12.022.
5. Rabinovich M.L. Wood hydrolysis industry in the Soviet Union and Russia: What can be learned from history? // *Proceedings of NWBC 2009*. Helsinki, Finland, 2009. Pp. 111–120.
6. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1983. 200 с.
7. Monomers, polymers and composites from renewable resources / ed. M.N. Belgacem, A. Gandini. Amsterdam: Elsevier, 2008.
8. Rabinovich M.L. Wood hydrolysis industry in the Soviet Union and Russia: A mini-review // *Cellulose Chem. Technol*. 2010. Vol. 44. Pp. 173–186.
9. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // *Химия растительного сырья*. 2012. №1. С. 5–20.
10. Сазанов Ю.Н. Лигнин-полимерные композиты // *ИВУЗ. Лесной журнал*. 2014. №5. С. 153–172.
11. Thakur S., Govender P.P., Mamo M.A., Tamulevicius S., Mishra Y.K., Thakur V.K. Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives // *Vacuum*. 2017. Vol. 146. Pp. 342–355. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.08.011.

12. Rico-García D., Ruiz-Rubio L., Pérez-Alvarez L., Hernández-Olmos S.L., Guerrero-Ramírez G.L., Vilas-Vilela J.L. Lignin-Based Hydrogels: Synthesis and Applications // *Polymers*. 2020. Vol. 12. Pp. 81–104. DOI: 10.3390/polym12010081.
13. Khan S., Ullah A., Ullah K., Rehman N. Insight into hydrogels // *Designed Monomers and Polymers*. 2016. Vol. 19. Pp. 456–478. DOI: 10.1080/15685551.2016.1169380.
14. Larrañeta E., Imízcoz M., Toh J.X., Irwin N.J., Ripolin A., Perminova A., Domínguez-Robles J., Rodríguez A., Donnelly R.F. Synthesis and characterization of lignin hydrogels for potential applications as drug eluting antimicrobial coatings for medical materials // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. Pp. 9037–9046. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01371.
15. Musilová L., Mráček A., Kovalčík A., Smolka P., Minařík A., Humpolíček P., Vicha R., Ponižil P. Hyaluronan hydrogels modified by glycinated kraft lignin: morphology, swelling, viscoelastic properties and biocompatibility // *Carbohydr Polym.* 2018. Vol. 181. Pp. 394–403. DOI: org/10.1016/j.carbpol.2017.10.048.
16. Ravishankar K., Venkatesan M., Preeth Desingh R., Mahalingam A., Sadhasivam B., Subramaniyam R., Dharmadharan R. Biocompatible hydrogels of chitosan-alkali lignin for potential wound healing applications // *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. Vol. 102. Pp. 447–457. DOI: 10.1016/j.msec.2019.04.038.
17. Li F., Wang X., Yuan T., Sun R. A lignosulfonate-modified graphene hydrogel with ultrahigh adsorption capacity for Pb (ii) removal // *J. Mater. Chem.* 2016. Vol. A 4. Pp. 11888–11896. DOI: 10.1039/C6TA03779H.
18. Sun Y., Ma Y., Fang G., Li S., Fu Y. Synthesis of acid hydrolysis lignin-g-poly-(acrylic acid) hydrogel superabsorbent composites and adsorption of lead ions // *BioResources*. 2016. Vol. 11. Pp. 5731–5742.
19. Wang Y., Xiong Y., Sun F.-L., Yang Y.-Q., Zhang X.-D. Ultrasonic-assisted synthesis of a superabsorbent composite hydrogel for the responsive and removal properties of Pb (II) // *Acta Phys. Chim. Sin.* 2016. Vol. 32. Pp. 2563–2573. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201607122.
20. Jiang P., Sheng X., Yu S., Li H., Lu J., Zhou J., Wang H. Preparation and characterization of thermo-sensitive gel with phenolated alkali lignin // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. Pp. 14450–14460. DOI: 10.1038/s41598-018-32672-z.
21. Yao Q., Xie J., Liu J., Kang H., Liu Y. Adsorption of lead ions using a modified lignin hydrogel // *J. Polym. Res.* 2014. Vol. 21. Pp. 465–481. DOI: 10.1007/s10965-014-0465-9.
22. Ji X., Zhang Z., Chen J., Yang G., Chen H., Lucia L.A. Synthesis and characterization of alkali lignin-based hydrogels from ionic liquids // *BioResources*. 2017. Vol. 12. Pp. 5395–5406.
23. Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V. Study of the formation of lignin hydrogels with metal cations // *J. Wood Chemistry and Technology*. 2021. Vol. 41. Pp. 73–82. DOI: 10.1080/02773813.2021.1873389.
24. Леванова В.П. Лечебный лигнин. Центр сорбционных технологий. СПб., 1992. 136 с.
25. Martínez V., Mitjans M., Vinardell M.P. Pharmacological applications of lignins and lignins related compounds: an overview // *Current Organic Chemistry*. 2012. Vol. 16. Pp. 1863–1870.
26. Halliwell B. Reactive oxygen species in living systems: source, biochemistry, and role in human disease // *Am. J. Med.* 1991. Vol. 91. Pp. 14S–22S. DOI: 10.1016/0002-9343(91)90279-7.
27. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. Vol. 17. Pp. 513–886. DOI: 10.1063/1.555805.
28. Zhang Y., But P.P., Ooi V.E., Xu H.X., Delaney G.D., Lee S.H., Lee S.F. Chemical properties, mode of action, and in vivo anti-herpes activities of a lignin-carbohydrate complex from *Prunella vulgaris* // *Antiviral Res.* 2007. Vol. 75. Pp. 242–249. DOI: 10.1016/j.antiviral.2007.03.010.
29. Sakagami H., Kawano M., Thet M.M., Hashimoto K., Satoh K., Kanamoto T., Terakubo S., Nakashima H., Haishima Y., Maeda Y., Sakurai K. Anti-HIV and immunomodulation activities of cacao mass lignincarbohydrate complex // *In vivo*. 2011. Vol. 25. Pp. 229–236.
30. Lee J.B., Chihiro Y., Hayashi K., Hayashi T. Antiviral and immunostimulating effects of lignin-carbohydrate-protein complexes from *Pimpinella anisum* // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2011. Vol. 75. Pp. 459–465. DOI: 10.1271/bbb.100645.
31. Sakagami H., Hashimoto K., Suzuki F., Ogiwara T., Satoh K., Ito H., Hatano T., Takashi Y., Fujisawa S. Molecular requirements of lignincarbohydrate complexes for expression of unique biological activities // *Phytochemistry*. 2005. Vol. 66. Pp. 2108–2120.
32. Fedoros E.I., Orlov A.A., Zhrebker A., Gubareva E.A., Maydin M.A., Konstantinov A.I., Krasnov K.A., Karapetian R.N., Izotova E.I., Pigarev S.E., Panchenko A.V., Tyndyk M.T., Osolodkin D.I., Nikolaev E.N., Perminova I.V., Anisimov V.N. Novel water-soluble lignin derivative BP-Cx-1: identification of components and screening of potential targets in silico and in vitro // *Oncotarget*. 2018. Vol. 9. Pp. 18578–18593. DOI: 10.18632/oncotarget.24990.
33. Kai D., Ren W., Tian L., Chee P.L., Liu Y., Ramakrishna S., Loh X.J. Engineering poly(lactide)–lignin nanofibers with antioxidant activity for biomedical application // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. Pp. 5268–5276. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00478.
34. Caicedo H.M., Dempere L.A., Vermerris W. Template-mediated synthesis and bio-functionalization of flexible lignin-based nanotubes and nanowires // *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23. 105605. DOI: 10.1088/0957-4484/23/10/105605.
35. Ten E., Ling C., Wang Y., Srivastava A., Dempere L.A., Vermerris W. Lignin nanotubes as vehicles for gene delivery into human cells // *Biomacromolecules*. 2014. Vol. 15. Pp. 327–338. DOI: 10.1021/bm401555p.
36. Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective // *Composites Part B*. 2017. Vol. 110. Pp. 442–458. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.034.

37. Water J.J., Bohr A., Boetker J., Aho J., Sandler N., Nielsen H. M., Rantanen J. Three-Dimensional Printing of Drug-Eluting Implants: Preparation of an Antimicrobial Polylactide Feedstock Material // *J. Pharm. Sci.* 2015. Vol. 104. Pp. 1099–1107. DOI: 10.1002/jps.24305.
38. Holländer J., Genina N., Jukarainen H., Khajeheian M., Rosling A., Mäkilä E., Sandler N. Three-dimensional printed PCL based implantable prototypes of medical devices for controlled drug delivery // *J. Pharm. Sci.* 2016. Vol. 105. Pp. 2665–2676. DOI: 10.1016/j.xphs.2015.12.012.
39. Genina N., Holländer J., Jukarainen H., Mäkilä E., Salonen J., Sandler N. Ethylene vinyl acetate (EVA) as a new drug carrier for 3D printed medical drug delivery devices // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2016. Vol. 90. Pp. 53–63. DOI: 10.1016/j.ejps.2015.11.005.
40. Bhattacharjee N., Urrios A., Kang S., Folch A. The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics // *Lab. Chip.* 2016. Vol. 16. Pp. 1720–1742. DOI: 10.1039/C6LC00163G.
41. Xu W., Wang X., Sandler N., Willför S., Xu C. Three-dimensional printing of wood-derived biopolymers: a review focused on biomedical applications // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. Vol. 6. Pp. 5663–5680. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03924.
42. Tanase-Opedal M., Espinosa E., Rodríguez A., Chinga-Carrasco G. Lignin: a biopolymer from forestry biomass for biocomposites and 3D printing // *Materials.* 2019. Vol. 12. P. 3006. DOI:10.3390/ma12183006.
43. Gkartzou E., Koumoulos E.P., Charitidis C.A. Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament // *Manufacturing Rev.* 2017. Vol. 4. Pp. 1–14. DOI: 0.1051/mfreview/2016020.
44. Domínguez-Robles J., Martin N.K., Fong M.L., Stewart S.A., Irwin N.J., Rial-Hermida M.I., Donnelly R.F., Larrañeta E. Antioxidant PLA composites containing lignin for 3D printing applications: a potential material for healthcare applications // *Pharmaceutics.* 2019. Vol. 11. P. 165. DOI: 10.3390/pharmaceutics11040165.
45. Mimini V., Sykacek E., Syed Hashim S.N.A., Holzweber J., Hettegger H., Fackler K., Potthast A., Mundigler N., Rosenau T. Compatibility of kraft lignin, organosolv lignin and lignosulfonate with PLA in 3D printing // *J. Wood Chem. Technol.* 2019. Vol. 39. Pp. 14–30. DOI: 10.1080/02773813.2018.1488875.
46. Nguyen N.A., Barnes S.H., Bowland C.C., Meek K.M., Littrell K.C., Keum J.K., Naskar A.K. A path for lignin valorization via additive manufacturing of high-performance sustainable composites with enhanced 3D printability // *Sci. Adv.* 2018. Vol. 4. Pp. 1–15. DOI: 10.1126/sciadv.aat4967.
47. Feng X., Yang Z., Chmely S., Wang Q., Wang S., Xie Y. Lignin-coated cellulose nanocrystal filled methacrylate composites prepared via 3D stereolithography printing: Mechanical reinforcement and thermal stabilization // *Carbohydr. Polym.* 2017. Vol. 169. Pp. 272–281. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.04.001.
48. Sutton J.T., Rajan K., Harper D.P., Chmely S.C. Lignin-containing photoactive resins for 3D printing by stereolithography // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. Vol. 10. Pp. 36456–36463. DOI: 10.1021/acsami.8b13031.
49. Zhang S., Li M., Hao N., Ragauskas A.J. Stereolithography 3D printing of lignin-reinforced composites with enhanced mechanical properties // *ACS Omega.* 2019. Vol. 4. Pp. 20197–20204. DOI: 10.1021/acsomega.9b02455.
50. Yu Yu D.-G., Branford-White C., Ma Z.-H., Zhu L.-M., Li X.-Y., Yang X.-L. Novel drug delivery devices for providing linear release profiles fabricated by 3DP // *Int. J. Pharm.* 2009. Vol. 370. Pp. 160–166. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2008.12.008.
51. Lewis J.A. Direct ink writing of 3D functional materials // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. Pp. 2193–2204. DOI: 10.1002/adfm.200600434.
52. Markstedt K., Mantas A., Tournier I., Martínez Ávila H.C., Hägg D., Gatenholm P. 3D bioprinting human chondrocytes with nanocellulose-alginate bioink for cartilage tissue engineering applications // *Biomacromolecules.* 2015. Vol. 16. Pp. 1489–1496. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00188.
53. Mainkaa H., Tägerä O., Körnerä O., Hilfert L., Busseb S., Edelmann F.T., Herrmann A.S. Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber // *J. Mater. Res. Technol.* 2015. Vol. 4. Pp. 283–296. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.03.004.
54. Eberle C., Albers T., Albers C., Webb D. Commercialization of New Carbon Fiber Materials Based on Sustainable Resources for Energy Applications // *ORNL/TM-2013/54.* 2013. Pp. 1–24.
55. Kadla J.F., Kubo S., Venditti R.A., Gilbert R.D., Compere A.L., Griffith W. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications // *Carbon.* 2002. Vol. 40. Pp. 2913–2920. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00248-8.
56. Sevastyanova O., Helander M., Chowdhury S., Lange H., Wedin H., Zhang L., Ek M., Kadla J.F., Crestini C., Lindström M.E. Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of kraft lignin by ultrafiltration // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. Vol. 131. 40799. DOI: 10.1002/app.40799.
57. Patent 7678358 (US). Carbon fibers from kraft softwood lignin / R.C. Eckert, Z. Abdullah. 2010.
58. Patent 0274612 (US). Lignin derivative, shaped body comprising the derivative and carbon fibers produced from the shaped body / B. Wohlmann, M. Woelki, A. Ebert, G. Engelmann, H.P. Fink. 2010.
59. Zhang M., Ogale A.A. Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin // *Carbon.* 2013. Vol. 69. Pp. 626–629. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.12.015.
60. Chatterjee S., Clingenpeel A., McKenna A., Rios O., Johs A. Synthesis and characterization of lignin-based carbon materials with tunable microstructure // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. Pp. 4743–4753. DOI: 10.1039/C3RA46928J.
61. Uraki Y., Nakatani A., Kubo S., Sano Y. Preparation of activated carbon fibers with large specific surface area from softwood acetic acid lignin // *J. Wood Sci.* 2001. Vol. 47. Pp. 465–469. DOI: 10.1007/BF00767899.
62. Greiner A., Wendorff J.H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. Vol. 46. Pp. 5670–5703. DOI: 10.1002/anie.200604646.

63. Lallave M., Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T., Otero J.C., Marquez M., Barrero A., Loscertales I.G. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of Alcell lignin without binder polymers // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. Pp. 4292–4296. DOI: 10.1002/adma.200700963.
64. Kumar M., Hietala M., Oksman K. Lignin-based electrospun carbon nanofibers // *Front. Mater.* 2019. Vol. 6. Pp. 1–6. DOI: 10.3389/fmats.2019.00062.
65. Baker D.A., Rials T.G. Recent advances in low - cost carbon fiber manufacture from lignin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. Vol. 130. Pp. 713–728. DOI: 10.1002/APP.3927.
66. Braun J.L., Holtman K.M., Kadla J.F. Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin // *Carbon.* 2005. Vol. 43. Pp. 385–394. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.09.027.
67. Li Y., Cui D., Tong Y., Xu L. Study on structure and thermal stability properties of lignin during thermostabilization and carbonization // *Int. J. Biol. Macromol.* 2013. Vol. 62. Pp. 663–669. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.09.040.
68. Brodin I., Ernstsson M., Gellerstedt G., Sjöholm E. Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production // *Holzforschung.* 2012. Vol. 66. Pp. 141–147. DOI: 10.1515/HF.2011.133.
69. Norberg I., Nordstrom Y., Drougge R., Gellerstedt G., Sjöholm E. A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. Vol. 128. Pp. 3824–3830. DOI: 10.1002/app.38588.
70. Foston M., Nunnery G.A., Meng X., Sun Q., Baker F.S., Ragauskas A. NMR a critical tool to study the production of carbon fiber from lignin // *Carbon.* 2013. Vol. 52. Pp. 65–73. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.006.
71. Dallmeyer I., Lin L.T., Li Y.J., Ko F., Kadla J.F. Preparation and characterization of interconnected, kraft lignin-based carbon fibrous materials by electrospinning // *Macromol. Mater. Eng.* 2014. Vol. 299. Pp. 540–551. DOI: 10.1002/mame.201300148.
72. Poursorkhabi V., Mohanty A.K., Misra M. Statistical analysis of the effects of carbonization parameters on the structure of carbonized electrospun organosolv lignin fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133. P. 44005. DOI: org/10.1002/app.44005.
73. Griffith W.L., Compere A.L., Leitten C.F. Jr., Shaffer J.T. Low-cost, lignin-based carbon fiber for transportation applications // 35th ISTC Conference. Dayton, 2003. Pp. 1–8.
74. Zhang M., Ogale A.A.J. Effect of temperature and concentration of acetylated - lignin solutions on dry - spinning of carbon fiber precursors // *Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133. P. 43663. DOI: 10.1002/app.43663.
75. Евстигнеев Э.И. Электрохимические реакции лигнина // *Химия растительного сырья.* 2014. №3. С. 5–42. DOI: 10.14258/jcrpm.1403005.
76. Sazanov V., Kosyakov D., Krutov S., Kostereva T., Kulikova Y., Shkaeva N., Ladesov A., Ipatova Y., Pokryshkin S., Fedorova G. Pyrolysis of polyacrylonitrile/technical hydrolytic lignin composites // *Eurasian Chem. -Technol. J.* 2015. Vol. 17. Pp. 287–294. DOI: 10.18321/ectj272.
77. Dumanli A.G., Windle A.H. Carbon fibres from cellulosic precursors: a review // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. Pp. 4236–4250. DOI: 10.1007/s10853-011-6081-8.
78. Kleinert M., Barth T. Towards a lignin-cellulosic biorefinery: direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel // *Energy & Fuels.* 2008. Vol. 22. Pp. 1371–1379. DOI: 10.1021/ef700631w.
79. Gellerstedt G., Li J., Eide I., Kleinert M., Barth T. Chemical structures present in biofuel obtained from lignin // *Energy & Fuels.* 2008. Vol. 22. Pp. 4240–4244. DOI: 10.1021/ef800402f.
80. Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Matthew M., Xu C. Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the preparation of bio-based rigid polyurethane foam // *Green Chem.* 2016. Vol. 18. Pp. 2385–2398. DOI: 10.1039/c5gc02876k.
81. Holladay J.E., White J.F., Bozell J.J., Johnson D. Top Value-Added Chemicals from Biomass // U.S. Department of Commerce VA 1-79. 2007. Vol. II: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. 2007.
82. 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 // *Angew Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. Pp. 8164–8215. DOI: 10.1002/anie.201510351.
83. Galkin M.V., Samec J.S.M. Lignin valorization through catalytic lignocellulose fractionation: a fundamental platform for the future biorefinery // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9. Pp. 1544–1558. DOI: 10.1002/cssc.201600237.
84. Kärkäs M.D., Matsuura B.S., Monos T.M., Magallanes G., Stephenson C.R.J. Transition-metal catalyzed valorization of lignin: the key to a sustainable carbon-neutral future // *Org. Biomol. Chem.* 2016. Vol. 14. Pp. 1853–1914. DOI: 10.1039/C5OB02212F.
85. Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M. Lignin valorization and cleavage of arylether bonds in chemical processing of wood: a mini-review // *Wood Sci. Technol.* 2020. Vol. 54. Pp. 787–820. DOI: 10.1007/s00226-020-01183-4.
86. Evstigneyev E., Kalugina A.V., Ivanov A.Yu., Vasilyev A.V. Contents of α -O-4 and β -O-4 bonds in native lignin and isolated lignin preparations // *J. Wood Chem. Technol.* 2017. Vol. 37. Pp. 294–306. DOI: 10.1080/02773813.2017.1297832.
87. Evstigneyev E.I. Selective depolymerization of lignin: Assessment of yields of monomeric products // *J. Wood Chem. Technol.* 2018. Vol. 38. Pp. 409–415. DOI: 10.1080/02773813.2018.1500607.
88. Pepper J.M., Lee Y.W. Lignin and related compounds. I. A comparative study of catalysts for lignin hydrogenolysis // *Canadian Journal of Chemistry.* 1969. Vol. 47. Pp. 723–727. DOI: 10.1139/v69-118.
89. Nahum L.S. Delignification of wood by hydrogenation in presence of dicobalt octacarbonyl // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development.* 1965. Vol. 42. Pp. 71–74. DOI: 10.1021/i360014a003.

90. 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. Pp. 2154–2158. DOI: 10.1002/cssc.201402017.
91. Torr K.M., van de Pas D.J., Cazeils E., Suckling I.D. Mild hydrogenolysis of in situ and isolated *Pinus radiata* lignins // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102. Pp. 7608–7611. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.05.040.
92. Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Abu-Omar M.M. A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass // *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17. Pp. 1492–1499. DOI: 10.1039/C4GC01911C.
93. Liu Y., Chen L., Wang T., Zhang Q., Wang C., Yan J., Ma L. One-pot catalytic conversion of raw lignocellulosic biomass into gasoline alkanes and chemicals over LiTaMoO₆ and Ru/C in aqueous phosphoric acid // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2015. Vol. 3. Pp. 1745–1755. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00256.
94. Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S.-F., Renders T., Courtin, C.M., Sels B.F. Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51(67). Pp. 13158–13161. DOI: 10.1039/c5cc04025f.
95. Yan N., Zhao C., Dyson P.J., Wang C., Liu L., Kou Y. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process // *ChemSusChem*. 2008. Vol. 1. Pp. 626–629. DOI: 10.1002/cssc.200800080.
96. Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T. One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin // *Energy Environ. Sci*. 2012. Vol. 5. Pp. 6383–6390. DOI: 10.1039/C1EE02684D.
97. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yua W., Xu J. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process // *Energy Environ. Sci*. 2013. Vol. 6. Pp. 994–1007. DOI: 10.1039/C2EE23741E.
98. Klein I., Marcum C., Kenttämä H., Abu-Omar M.M. Mechanistic investigation of the Zn/Pd/C catalyzed cleavage and hydrodeoxygenation of lignin // *Green Chem*. 2016. Vol. 18. Pp. 2399–2405. DOI: 10.1039/C5GC01325A.
99. Konnerth H., Zhang J., Ma D., Prechtl M.H.G., Yan N. Base promoted hydrogenolysis of lignin model compounds and organosolv lignin over metal catalysts in water // *Chem. Eng. Sci*. 2015. Vol. 123. Pp. 155–163. DOI: 10.1016/j.ces.2014.10.045.
100. Shao Y., Xia Q., Dong L., Liu X., Han X., Parker S.F., Cheng Y., Daemen L.L., Ramirez-Cuesta A.J., Yang S. Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a Niobium-based catalyst // *Nature Commun*. 2017. Vol. 8. P. 16104. DOI: 10.1038/ncomms16104.
101. Tarabanko V.E., Hendogina Y.V., Petuhov D.V., Pervishina E. On the role of retro-aldol reaction in the process of lignin oxidation into vanillin. Kinetics of the vanillideneacetone cleavage in alkaline media // *React. Kinet. Catal. Lett*. 2000. Vol. 69. Pp. 361–368.
102. Tarabanko V.E., Petukhov D.V., Selyutin G.E. New mechanism for the catalytic oxidation of lignin to vanillin // *Kinet. Catal*. 2004. Vol. 45. Pp. 569–577. DOI: 10.1023/B:KICA.0000038087.95130.a5.
103. Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects // *Int. J. Mol. Sci*. 2017. Vol. 18. Pp. 2421–2450. DOI: 10.3390/ijms18112421.
104. Davis K.M., Rover M., Brown R.C., Bai X., Wen Z., Jarboe L.R. Recovery and utilization of lignin monomers as part of the biorefinery approach // *Energies*. 2016. Vol. 9. Pp. 808–836. DOI: 10.3390/en9100808.
105. Luo J., Melissa P., Zhao W., Wang Z., Zhu Y. Selective lignin oxidation towards vanillin in phenol media // *Chemistry Select Communications*. 2016. Vol. 1. Pp. 4596–4601. DOI: 10.1002/slct.201600758.
106. Evstigneyev E.I. Oxidation of hydrolysis lignin with hydrogen peroxide in acid solutions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2013. Vol. 86. Pp. 258–265.
107. Evstigneev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskii M.A., Bessonova E.A., Vasil'ev A.V. Chemical structure and physicochemical properties of oxidized hydrolysis lignin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015. Vol. 88. Pp. 1295–1303.
108. Zaitceva O., Louis B., Beneteau V., Pale P., Shanmugam S., Evstigneyev E.I., Vasiliev A.V. Post-modified FAU zeolites as efficient catalysts for the synthesis of coumarins // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 367. Pp. 111–116. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.081.
109. Bajwaa D.S., Pourhashemb G., Ullahb A.H., Bajwac S.G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact // *Industrial Crops & Products*. 2019. Vol. 139. P. 111526. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111526.
110. Евстигнеев Э.И. О строении природного лигнина // *Известия СПбГЛТА*. 2012. Вып. 198. С. 176–185.
111. Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M. Structure, chemical reactivity and solubility of lignin: a fresh look // *Wood Sci. Technol*. 2019. Vol. 53. Pp. 7–47. DOI: 10.1007/s00226-018-1059-1.
112. Evtuguin D.V., Amado F.M.L. Application of electrospray ionization mass spectrometry to the elucidation of the primary structure of lignin // *Macromol. Biosci*. 2003. Vol. 3. Pp. 339–343. DOI: 10.1002/mabi.200350006.

Поступила в редакцию 10 февраля 2021 г.

После переработки 12 мая 2021 г.

Принята к публикации 28 июня 2021 г.

Для цитирования: Евстигнеев Э.И. Проблемы валоризации лигнина (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2022. №1. С. 11–33. DOI: 10.14258/jcprm.2022019211.

Evstigneyev E.I. LIGNIN VALORIZATION PROBLEMS

St. Petersburg State Forestry Engineering University, Institutskiy per., 5, St. Petersburg, 194021, Russia, e-mail: edward_evst@mail.ru

The review considers two directions of lignin valorization: valorization of technical lignins, as such, without preliminary depolymerization, and valorization through monomeric compounds formed as a result of their selective destruction. The first area includes the production of lignin hydrogels, the use of lignin in medicine and pharmacology, 3D printing, as well as in the production of carbon fibers and biofuels.

Lignin hydrogels are distinguished by a high sorption capacity with respect to heavy metals such as lead, iron and copper, which, depending on the content of acidic groups in lignin and the molar mass of sorbate, is ~ 25-50% of the mass of lignin, and therefore they can be used for the purification of waste waters of chemical enterprises. Lignin has high biological activity against various pathogens, including viruses, which makes research in this area very relevant, especially against the backdrop of the COVID-19 pandemic. The use of lignin in some composites for 3D printing can increase the mechanical strength of finished products. The industrial implementation of the technology for the production of carbon fibers from lignin will ensure a twofold reduction in the mass of vehicles.

The second direction of lignin valorization - hydrogenolysis and selective oxidation - allows one to obtain monomeric compounds with a yield close to the theoretical one. The economic aspects of valorization are also considered. In addition, based on a comparison of the results of valorization of coniferous and deciduous lignins, a hypothesis on the structure of native lignin was proposed.

Keywords: lignin, lignin valorization, hydrogels, medicine, 3D printing, carbon fibers, biofuel, hydrogenolysis, selective oxidation.

References

1. Ragauskas A.J., Beckham G.T., Bidy M.J., Chandra R., Chen F., Davis M., Davison B.H., Dixon R.A., Gilna P., Keller M., Langan P., Naskar A.K., Saddler J.N., Tschaplinski T.J., Tuskan G.A., Wyman C.E. *Science*, 2014, vol. 344, 1246843. DOI: 10.1126/science.1246843.
2. Wu X., Fan X., Xie S., Lin J., Cheng J., Zhang Q., Chen L., Wang Y. *Nature Catalysis*, 2018, vol. 1, pp. 772–780. DOI: 10.1038/s41929-018-0148-8.
3. Berlin M., Balakshin M. *Bioenergy Research: Advances and Applications*, 2014, vol. 18, pp. 315–336. DOI: 10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8.
4. Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A. *Renew Sustain Energy Rev.*, 2013, vol. 21, pp. 506–523. DOI: 10.1016/j.rser.2012.12.022.
5. Rabinovich M.L. *Proceedings of NWBC 2009*, Helsinki, Finland, 2009, pp. 111–120.
6. Chudakov M.I. *Promyshlennoye ispol'zovaniye lignina*. [Industrial use of lignin]. Moscow, 1983, 200 p. (in Russ.).
7. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, ed. M.N. Belgacem, A. Gandini. Amsterdam: Elsevier, 2008.
8. Rabinovich M.L. *Cellulose Chem. Technol.*, 2010, vol. 44, pp. 173–186.
9. Deyneko I.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 1, pp. 5–20. (in Russ.).
10. Sazanov Yu.N. *IVUZ. «Lesnoy zhurnal»*, 2014, no. 5, pp. 153–172. (in Russ.).
11. Thakur S., Govender P.P., Mamo M.A., Tamulevicius S., Mishra Y.K., Thakur V.K. *Vacuum*, 2017, vol. 146, pp. 342–355. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.08.011.
12. Rico-García D., Ruiz-Rubio L., Pérez-Alvarez L., Hernández-Olmos S.L., Guerrero-Ramírez G.L., Vilas-Vilela J.L. *Polymers*, 2020, vol. 12, pp. 81–104. DOI: 10.3390/polym12010081.
13. Khan S., Ullah A., Ullah K., Rehman N. *Designed Monomers and Polymers*, 2016, vol. 19, pp. 456–478. DOI: 10.1080/15685551.2016.1169380.
14. Larrañeta E., Imízcoz M., Toh J.X., Irwin N.J., Ripolin A., Perminova A., Domínguez-Robles J., Rodríguez A., Donnelly R.F. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, pp. 9037–9046. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01371.
15. Musilová L., Mráček A., Kovalčík A., Smolka P., Minařík A., Humpolíček P., Vicha R., Ponížil P. *Carbohydr Polym.*, 2018, vol. 181, pp. 394–403. DOI: org/10.1016/j.carbpol.2017.10.048.
16. Ravishankar K., Venkatesan M., Preeth Desingh R., Mahalingam A., Sadhasivam B., Subramaniyam R., Dharmadharan R. *Mater. Sci. Eng. C*, 2019, vol. 102, pp. 447–457. DOI: 10.1016/j.msec.2019.04.038.
17. Li F., Wang X., Yuan T., Sun R. *J. Mater. Chem.*, 2016, vol. A 4, pp. 11888–11896. DOI: 10.1039/C6TA03779H.
18. Sun Y., Ma Y., Fang G., Li S., Fu Y. *BioResources*, 2016, vol. 11, pp. 5731–5742.
19. Wang Y., Xiong Y., Sun F.-L., Yang Y.-Q., Zhang X.-D. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2016, vol. 32, pp. 2563–2573. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201607122.
20. Jiang P., Sheng X., Yu S., Li H., Lu J., Zhou J., Wang H. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, pp. 14450–14460. DOI: 10.1038/s41598-018-32672-z.
21. Yao Q., Xie J., Liu J., Kang H., Liu Y. *J. Polym. Res.*, 2014, vol. 21, pp. 465–481. DOI: 10.1007/s10965-014-0465-9.
22. Ji X., Zhang Z., Chen J., Yang G., Chen H., Lucia L.A. *BioResources*, 2017, vol. 12, pp. 5395–5406.
23. Evstigneyev E.I., Grinenko E.V., Mazur A.S., Vasilyev A.V. *J. Wood Chemistry and Technology*, 2021, vol.41, pp. 73–82. DOI: 10.1080/02773813.2021.1873389.
24. Levanova V.P. *Lechebnyy lignin. Tsentr sorbtionnykh tekhnologii*. [Therapeutic lignin. Center for sorption technologies]. St. Petersburg, 1992, 136 p. (in Russ.).
25. Martínez V., Mitjans M., Vinardell M.P. *Current Organic Chemistry*, 2012, vol. 16, pp. 1863–1870.

26. Halliwell B. *Am. J. Med.*, 1991, vol. 91, pp. 14S–22S. DOI: 10.1016/0002-9343(91)90279-7.
27. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, vol. 17, pp. 513–886. DOI: 10.1063/1.555805.
28. Zhang Y., But P.P., Ooi V.E., Xu H.X., Delaney G.D., Lee S.H., Lee S.F. *Antiviral Res.*, 2007, vol. 75, pp. 242–249. DOI: 10.1016/j.antiviral.2007.03.010.
29. Sakagami H., Kawano M., Thet M.M., Hashimoto K., Satoh K., Kanamoto T., Terakubo S., Nakashima H., Haishima Y., Maeda Y., Sakurai K. *In vivo*, 2011, vol. 25, pp. 229–236.
30. Lee J.B., Chihiro Y., Hayashi K., Hayashi T. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2011, vol. 75, pp. 459–465. DOI: 10.1271/bbb.100645.
31. Sakagami H., Hashimoto K., Suzuki F., Ogiwara T., Satoh K., Ito H., Hatano T., Takashi Y., Fujisawa S. *Phytochemistry*, 2005, vol. 66, pp. 2108–2120.
32. Fedoros E.I., Orlov A.A., Zhrebekker A., Gubareva E.A., Maydin M.A., Konstantinov A.I., Krasnov K.A., Karapetian R.N., Izotova E.I., Pigarev S.E., Panchenko A.V., Tyndyk M.T., Osolodkin D.I., Nikolaev E.N., Perminova I.V., Anisimov V.N. *Oncotarget*, 2018, vol. 9, pp. 18578–18593. DOI: 10.18632/oncotarget.24990.
33. Kai D., Ren W., Tian L., Chee P.L., Liu Y., Ramakrishna S., Loh X.J. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, pp. 5268–5276. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00478.
34. Caicedo H.M., Dempere L.A., Vermerris W. *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, 105605. DOI: 10.1088/0957-4484/23/10/105605.
35. Ten E., Ling C., Wang Y., Srivastava A., Dempere L.A., Vermerris W. *Biomacromolecules*, 2014, vol. 15, pp. 327–338. DOI: 10.1021/bm401555p.
36. Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D. *Composites Part B*, 2017, vol. 110, pp. 442–458. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.034.
37. Water J.J., Bohr A., Boetker J., Aho J., Sandler N., Nielsen H. M., Rantanen J. *J. Pharm. Sci.*, 2015, vol. 104, pp. 1099–1107. DOI: 10.1002/jps.24305.
38. Holländer J., Genina N., Jukarainen H., Khajeheian M., Rosling A., Mäkilä E., Sandler N. *J. Pharm. Sci.*, 2016, vol. 105, pp. 2665–2676. DOI: 10.1016/j.xphs.2015.12.012.
39. Genina N., Holländer J., Jukarainen H., Mäkilä E., Salonen J., Sandler N. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2016, vol. 90, pp. 53–63. DOI: 10.1016/j.ejps.2015.11.005.
40. Bhattacharjee N., Urrios A., Kang S., Folch A. *Lab. Chip.*, 2016, vol. 16, pp. 1720–1742. DOI: 10.1039/C6LC00163G.
41. Xu W., Wang X., Sandler N., Willför S., Xu C. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, pp. 5663–5680. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03924.
42. Tanase-Opedal M., Espinosa E., Rodríguez A., Chinga-Carrasco G. *Materials*, 2019, vol. 12, p. 3006. DOI: 10.3390/ma12183006.
43. Gkartzou E., Koumoulos E.P., Charitidis C.A. *Manufacturing Rev.*, 2017, vol. 4, pp. 1–14. DOI: 10.1051/mfreview/2016020.
44. Domínguez-Robles J., Martín N.K., Fong M.L., Stewart S.A., Irwin N.J., Rial-Hermida M.I., Donnelly R.F., Larrañeta E. *Pharmaceutics*, 2019, vol. 11, p. 165. DOI: 10.3390/pharmaceutics11040165.
45. Mimini V., Sykacek E., Syed Hashim S.N.A., Holzweber J., Hettegger H., Fackler K., Potthast A., Mundigler N., Rosenau T. *J. Wood Chem. Technol.*, 2019, vol. 39, pp. 14–30. DOI: 10.1080/02773813.2018.1488875.
46. Nguyen N.A., Barnes S.H., Bowland C.C., Meek K.M., Littrell K.C., Keum J.K., Naskar A.K. *Sci. Adv.*, 2018, vol. 4, pp. 1–15. DOI: 10.1126/sciadv.aat4967.
47. Feng X., Yang Z., Chmely S., Wang Q., Wang S., Xie Y. *Carbohydr. Polym.*, 2017, vol. 169, pp. 272–281. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.04.001.
48. Sutton J.T., Rajan K., Harper D.P., Chmely S.C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 36456–36463. DOI: 10.1021/acsmi.8b13031.
49. Zhang S., Li M., Hao N., Ragauskas A.J. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, pp. 20197–20204. DOI: 10.1021/acsomega.9b02455.
50. Yu Yu D.-G., Branford-White C., Ma Z.-H., Zhu L.-M., Li X.-Y., Yang X.-L. *Int. J. Pharm.*, 2009, vol. 370, pp. 160–166. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2008.12.008.
51. Lewis J.A. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, vol. 16, pp. 2193–2204. DOI: 10.1002/adfm.200600434.
52. Markstedt K., Mantas A., Tournier I., Martínez Ávila H.C., Hägg D., Gatenholm P. *Biomacromolecules*, 2015, vol. 16, pp. 1489–1496. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00188.
53. Mäkinen H., Tägerä O., Körnerä O., Hilfert L., Busseb S., Edelmann F.T., Herrmann A.S. *J. Mater. Res. Technol.*, 2015, vol. 4, pp. 283–296. DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.03.004.
54. Eberle C., Albers T., Albers C., Webb D. *ORNL/TM-2013/54*, 2013, pp. 1–24.
55. Kadla J.F., Kubo S., Venditti R.A., Gilbert R.D., Compere A.L., Griffith W. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 2913–2920. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00248-8.
56. Sevastyanova O., Helander M., Chowdhury S., Lange H., Wedin H., Zhang L., Ek M., Kadla J.F., Crestini C., Lindström M.E. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, vol. 131, 40799. DOI: 10.1002/app.40799.
57. Patent 7678358 (US). 2010.
58. Patent 0274612 (US). 2010.
59. Zhang M., Ogale A.A. *Carbon*, 2013, vol. 69, pp. 626–629. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.12.015.

60. Chatterjee S., Clingenpeel A., McKenna A., Rios O., Johs A. *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, pp. 4743–4753. DOI: 10.1039/C3RA46928J.
61. Uraki Y., Nakatani A., Kubo S., Sano Y. *J. Wood Sci.*, 2001, vol. 47, pp. 465–469. DOI: 10.1007/BF00767899.
62. Greiner A., Wendorff J.H. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, vol. 46, pp. 5670–5703. DOI: 10.1002/anie.200604646.
63. Lallave M., Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T., Otero J.C., Marquez M., Barrero A., Loscertales I.G. *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, pp. 4292–4296. DOI: 10.1002/adma.200700963.
64. Kumar M., Hietala M., Oksman K. *Front. Mater.*, 2019, vol. 6, pp. 1–6. DOI: 10.3389/fmats.2019.00062.
65. Baker D.A., Rials T.G. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, vol. 130, pp. 713–728. DOI: 10.1002/APP.3927.
66. Braun J.L., Holtman K.M., Kadla J.F. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 385–394. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.09.027.
67. Li Y., Cui D., Tong Y., Xu L. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2013, vol. 62, pp. 663–669. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.09.040.
68. Brodin I., Ernstsson M., Gellerstedt G., Sjöholm E. *Holzforschung*, 2012, vol. 66, pp. 141–147. DOI: 10.1515/HF.2011.133.
69. Norberg I., Nordstrom Y., Drougge R., Gellerstedt G., Sjöholm E. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, vol. 128, pp. 3824–3830. DOI: 10.1002/app.38588.
70. Foston M., Nunnery G.A., Meng X., Sun Q., Baker F.S., Ragauskas A. *Carbon*, 2013, vol. 52, pp. 65–73. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.006.
71. Dallmeyer I., Lin L.T., Li Y.J., Ko F., Kadla J.F. *Macromol. Mater. Eng.*, 2014, vol. 299, pp. 540–551. DOI: 10.1002/mame.201300148.
72. Poursorkhabi V., Mohanty A.K., Misra M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, vol. 133, p. 44005. DOI: org/10.1002/app.44005.
73. Griffith W.L., Compere A.L., Leitten C.F. Jr., Shaffer J.T. *35th ISTC Conference*. Dayton, 2003, pp. 1–8.
74. Zhang M., Ogale A.A.J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, vol. 133, p. 43663. DOI: 10.1002/app.43663.
75. Yevstigneyev E.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 3, pp. 5–42. DOI: 10.14258/jcprm.1403005. (in Russ.).
76. Sazanov V., Kosyakov D., Krutov S., Kostereva T., Kulikova Y., Shkaeva N., Ladesov A., Ipatova Y., Pokryshkin S., Fedorova G. *Eurasian Chem.-Technol. J.*, 2015, vol. 17, pp. 287–294. DOI: 10.18321/ectj272.
77. Dumanli A.G., Windle A.H. *J. Mater. Sci.*, 2012, vol. 47, pp. 4236–4250. DOI: 10.1007/s10853-011-6081-8.
78. Kleinert M., Barth T. *Energy & Fuels*, 2008, vol. 22, pp. 1371–1379. DOI: 10.1021/ef700631w.
79. Gellerstedt G., Li J., Eide I., Kleinert M., Barth T. *Energy & Fuels*, 2008, vol. 22, pp. 4240–4244. DOI: 10.1021/ef800402f.
80. Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Matthew M., Xu C. *Green Chem.*, 2016, vol. 18, pp. 2385–2398. DOI: 10.1039/c5gc02876k.
81. Holladay J.E., White J.F., Bozell J.J., Johnson D. *U.S. Department of Commerce VA 1-79. 2007, vol. II: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin*. 2007.
82. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, pp. 8164–8215. DOI: 10.1002/anie.201510351.
83. Galkin M.V., Samec J.S.M. *ChemSusChem*, 2016, vol. 9, pp. 1544–1558. DOI: 10.1002/cssc.201600237.
84. Kärkäs M.D., Matsuura B.S., Monos T.M., Magallanes G., Stephenson C.R.J. *Org. Biomol. Chem.*, 2016, vol. 14, pp. 1853–1914. DOI: 10.1039/C5OB02212F.
85. Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M. *Wood Sci. Technol.*, 2020, vol. 54, pp. 787–820. DOI: 10.1007/s00226-020-01183-4.
86. Evstigneyev E., Kalugina A.V., Ivanov A.Yu., Vasilyev A.V. *J. Wood Chem. Technol.*, 2017, vol. 37, pp. 294–306. DOI: 10.1080/02773813.2017.1297832.
87. Evstigneyev E.I. *J. Wood Chem. Technol.*, 2018, vol. 38, pp. 409–415. DOI: 10.1080/02773813.2018.1500607.
88. Pepper J.M., Lee Y.W. *Canadian Journal of Chemistry*, 1969, vol. 47, pp. 723–727. DOI: 10.1139/v69-118.
89. Nahum L.S. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1965, vol. 42, pp. 71–74. DOI: 10.1021/i360014a003.
90. Galkin M.V., Samec J.S.M. *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, pp. 2154–2158. DOI: 10.1002/cssc.201402017.
91. Torr K.M., van de Pas D.J., Cazeils E., Suckling I.D. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, pp. 7608–7611. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.05.040.
92. Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Abu-Omar M.M. *Green Chemistry*, 2015, vol. 17, pp. 1492–1499. DOI: 10.1039/C4GC01911C.
93. Liu Y., Chen L., Wang T., Zhang Q., Wang C., Yan J., Ma L. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, vol. 3, pp. 1745–1755. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00256.
94. Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S.-F., Renders T., Courtin, C.M., Sels B.F. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51(67), pp. 13158–13161. DOI: 10.1039/c5cc04025f.
95. Yan N., Zhao C., Dyson P.J., Wang C., Liu L., Kou Y. *ChemSusChem*, 2008, vol. 1, pp. 626–629. DOI: 10.1002/cssc.200800080.
96. Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 6383–6390. DOI: 10.1039/C1EE02684D.
97. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yua W., Xu J. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, pp. 994–1007. DOI: 10.1039/C2EE23741E.

98. Klein I., Marcum C., Kenttämä H., Abu-Omar M.M. *Green Chem.*, 2016, vol. 18, pp. 2399–2405. DOI: 10.1039/C5GC01325A.
99. Konnerth H., Zhang J., Ma D., Precht M.H.G., Yan N. *Chem. Eng. Sci.*, 2015, vol. 123, pp. 155–163. DOI: 10.1016/j.ces.2014.10.045.
100. Shao Y., Xia Q., Dong L., Liu X., Han X., Parker S.F., Cheng Y., Daemen L.L., Ramirez-Cuesta A.J., Yang S. *Nature Commun*, 2017, vol. 8, p. 16104. DOI: 10.1038/ncomms16104.
101. Tarabanko V.E., Hendogina Y.V., Petuhov D.V., Pervishina E. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2000, vol. 69, pp. 361–368.
102. Tarabanko V.E., Petukhov D.V., Selyutin G.E. *Kinet. Catal.*, 2004, vol. 45, pp. 569–577. DOI: 10.1023/B:KICA.0000038087.95130.a5.
103. Tarabanko V.E., Tarabanko N. *Int. J. Mol. Sci.*, 2017, vol. 18, pp. 2421–2450. DOI: 10.3390/ijms18112421.
104. Davis K.M., Rover M., Brown R.C., Bai X., Wen Z., Jarboe L.R. *Energies*, 2016, vol. 9, pp. 808–836. DOI: 10.3390/en9100808.
105. Luo J., Melissa P., Zhao W., Wang Z., Zhu Y. *Chemistry Select Communications*, 2016, vol. 1, pp. 4596–4601. DOI: 10.1002/slct.201600758.
106. Evstigneyev E.I. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, pp. 258–265.
107. Evstigneev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskii M.A., Bessonova E.A., Vasil'ev A.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, pp. 1295–1303.
108. Zaitceva O., Louis B., Beneteau V., Pale P., Shanmugam S., Evstigneyev E.I., Vasiliev A.V. *Catalysis Today*, 2021, vol. 367, pp. 111–116. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.081.
109. Bajwaa D.S., Pourhashemb G., Ullahb A.H., Bajwac S.G. *Industrial Crops & Products*, 2019, vol. 139, p. 111526. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111526.
110. Yevstigneyev E.I. *Izvestiya SPbGLTA*, 2012, vol. 198, pp. 176–185. (in Russ.).
111. Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M. *Wood Sci. Technol.*, 2019, vol. 53, pp. 7–47. DOI: 10.1007/s00226-018-1059-1.
112. Evtuguin D.V., Amado F.M.L. *Macromol. Biosci.*, 2003, vol. 3, pp. 339–343. DOI: 10.1002/mabi.200350006.

Received February 10, 2021

Revised May 12, 2021

Accepted June 28, 2021

For citing: Evstigneyev E.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 11–33. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2022019211.

