

УДК 54-16, 67.08

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПРЕДОБРАБОТАННОЙ КИСЛОТОЙ И ЩЕЛОЧЬЮ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ НА МЕТОКСИФЕНОЛЫ И ЦЕЛЛЮЛОЗУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТАНОЛА В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ И БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА Ru/C

© *А.В. Мирошникова^{1,2*}, А.С. Казаченко^{1,2}, С.В. Барышников¹, В.В. Сычев^{1,2}, Ю.Н. Маляр^{1,2},
А.М. Скрипников^{1,2}, Ли Сяоминь², А.И. Чудина¹, О.П. Таран^{1,2}, Б.Н. Кузнецов^{1,2}*

¹ *Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский
научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036,
Россия, miroshnikova35@gmail.com*

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

Установлено влияние щелочной и кислотной предобработок на выход и состав продуктов термопревращения обработанной древесины березы в среде этанола при температуре 225 °С в присутствии бифункционального катализатора, содержащего нанодисперсные частицы рутения на кислотном углеродном носителе Сибунит. Выходы жидких продуктов каталитического фракционирования древесины, подвергнутой щелочной и кислотной предобработкам, достигают до 39 и 34 мас.% соответственно. В присутствии катализатора Ru/C наблюдается сдвиг кривых молекулярно-массового распределения жидких продуктов в и повышение выхода мономерных метоксифенолов. Наиболее высокий выход мономерных метоксифенолов (18.2 мас.%) достигнут при термокаталитическом превращении древесины, подвергнутой кислотной предобработке. В этом случае также получен наиболее качественный целлюлозный продукт с содержанием целлюлозы 88.5 мас.% и индексом кристалличности 0.72. Предложена схема каталитического фракционирования древесины березы на ксилан, ксилозу, мономерные метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу с использованием этанола в качестве восстановительного агента.

Ключевые слова: древесина березы, щелочная предобработка, кислотная предобработка, термоконверсия, этанол, катализатор Ru/C, продукты, метоксифенолы, целлюлоза, ксилан, ксилоза.

Для цитирования: Мирошникова А.В., Казаченко А.С., Барышников С.В., Сычев В.В., Маляр Ю.Н., Скрипников А.М., Ли Сяоминь, Чудина А.И., Таран О.П., Кузнецов Б.Н. Фракционирование предобработанной кислотой и щелочью древесины березы на метоксифенолы и целлюлозу с использованием этанола в качестве восстановителя и бифункционального катализатора Ru/C // Химия растительного сырья. 2025. №3. С. 88–100. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250315962>.

Введение

Лигноцеллюлозная биомасса, в частности древесина, представляет собой сложный комплекс, состоящий из основных структурных компонентов – полисахаридов целлюлозы и гемицеллюлоз и ароматического полимера лигнина [1], содержание которых варьируется в зависимости от вида и возраста растения [2].

В отличие от целлюлозы гемицеллюлозы являются разветвленными некристаллическими гетерополимерами, состоящими из C₅ и C₆ моносахаридов и уоновых кислот. Различные типы гемицеллюлоз могут также широко варьироваться в зависимости от видов растений [3]. Наиболее распространенным типом гемицеллюлозы лиственной древесины является ксилан [4].

Гемицеллюлозы и лигнин связаны между собой фенилгликозидными связями, образуя лигнин-углеводный комплекс, который формирует защитную оболочку вокруг волокон целлюлозы [5], что оказывает влияние на термохимические свойства древесной биомассы [6].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Предварительные химические обработки древесины растворами щелочей и кислот способствуют разрушению лигнин-углеводного комплекса и перехода в раствор гемицеллюлоз или продуктов их деполимеризации – моносахаридов [7, 8]. Предварительная обработка разбавленной кислотой или щелочью позволяет не только эффективно удалить гемицеллюлозу, но и свести к минимуму повреждение лигнина и целлюлозы [9], при этом делая лигноцеллюлозный комплекс более доступным для дальнейшей переработки.

Путем каталитической конверсии лигноцеллюлозной биомассы в среде алифатических спиртов в присутствии твердых бифункциональных катализаторов можно повысить выход низкомолекулярных продуктов из лигнина и сохранить целлюлозный компонент биомассы [10–12]. В процессе термопревращения спирты выступают не только в роли растворителей, но и в качестве водородно-донорных агентов. Путем передачи водорода спирты стабилизируют активные промежуточные соединения, образующиеся при термодеструкции лигнинов, предотвращая их реполимеризацию [13].

Известно, что многие органические соединения способны донировать водород и могут использоваться в реакциях гидрирования вместо дорогостоящего водорода [14]. К их числу относится этанол, который можно получать из целлюлозосодержащей биомассы.

В результате ранее проведенного исследования по влиянию щелочной и кислотной предобработок древесины березы на процесс ее гидрирования водородом в среде этанола в присутствии катализатора Ru/C установлено заметное влияние этих обработок на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов [15].

В данной работе проведено сравнительное исследование влияния условий кислотной и щелочной обработок древесины березы на процесс безводородного фракционирования предобработанной древесины в среде этанола в присутствии бифункционального катализатора Ru/C.

Экспериментальная часть

Подготовка образцов древесины березы. В работе использовали древесину березы (*Betula alba*), содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 47.3 – целлюлозы; 19.0 – лигнина; 28.5 – гемицеллюлоз; 4.9 – экстрактивных веществ; 0.3 – золы. Размер фракции древесины – менее 1 мм. Определение химического состава древесных опилок проводили по стандартным методикам [16].

Приготовление и характеристика катализатора Ru/C. В процессе термопревращения древесины использовали бифункциональный катализатор 3% Ru/C, ранее использованный в работе [15]. Катализатор готовили пропиткой кислотно-модифицированного углеродного носителя Сибунит (фракция 0.056–0.094 мм) водным раствором $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_4$.

Для придания кислотных свойств углеродный носитель был окислен смесью O_2 и N_2 (20 : 80 об.%) в присутствии паров воды (насыщение – при 90 °С, давление паров – 70.1 кПа, скорость потока – 200 мл/мин) при 450 °С в течение 2 ч согласно методике [17]. После его пропитки $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_4$ и сушки полученный катализатор восстанавливали H_2 при 300 °С.

Характеристики полученного рутениевого катализатора: средний размер частиц рутения $\langle d \rangle$ – 1.13 ± 0.01 нм; дисперсия рутения D_{Ru} – 0.94; удельная площадь поверхности ($S_{\text{вст}}$) = $341 \text{ м}^2/\text{г}$; объем пор ($V_{\text{пор}}$) = $0.50 \text{ см}^3/\text{г}$; средний размер пор $\langle d_{\text{пор}} \rangle$ 5.88 нм; pH_{pzc} 6.89 [11].

Полученный бифункциональный рутениевый катализатор содержит как кислотные, так и металлические активные центры.

Предварительные обработки древесины. Кислотную обработку древесины березы осуществляли 3% серной кислотой в ранее установленных оптимальных условиях: температура – 100 °С, продолжительность – 5 ч [18]. В этих условиях образуется ксилоза с выходом 77 мас.% от исходного содержания гемицеллюлоз в древесине березы. Содержание глюкозы и маннозы в полученном гидролизате является незначительной.

Щелочную обработку древесины березы осуществляли 4% раствором гидроксида натрия при комнатной температуре, гидромодуле 40 в течение 6 ч по методике, описанной в работе [15]. В этих условиях экстрагируется ксилан с выходом достигает 82 мас.% от исходного содержания гемицеллюлоз в древесине.

Фракционирование предобработанной древесины березы. Эксперименты по фракционированию предобработанной древесины березы осуществляли в автоклаве ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл. В реактор загружали 60 мл этанола, 3.0 г субстрата и 0.3 г катализатора. Реакцию проводили при постоянном перемешивании со скоростью 800 об./мин при температуре 225 °С в течение 4.5 ч аналогично [15].

По окончании реакции смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием. Газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и устанавливали состав методом газовой хроматографии.

Выход жидких и твердых продуктов определяли весовым методом [15].

Исследование продуктов фракционирования предобработанной древесины березы. Жидкие продукты фракционирования древесины березы анализировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890A, с капиллярной колонкой HP-5MS (30), при программировании температуры в интервале 40–250 °С. Хроматограф снабжен детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad. Идентификацию соединений проводили с использованием базы данных прибора NIST MS Search 2.0.

Молекулярно-массовое распределение жидких продуктов определяли с помощью метода гелепроникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS) аналогично [15].

Состав и концентрацию моносахаридов в растворе, полученном гидролизом гемицеллюлоз 4%-ной серной кислотой, определяли методом ГХ [16]. Содержание целлюлозы рассчитывали по разнице массы древесины (или твердого остатка) и содержания гемицеллюлоз и лигнина.

Анализ методом газовой хроматографии проводили с использованием газового хроматографа VARIAN-450 GC (Varian Inc., Пало-Альто, Калифорния, США), согласно методике, описанной в [15].

Элементный состав древесины и жидких продуктов определяли с помощью анализатора HCNS-O EAFLAS HTM 1112 (Thermo Quest).

Анализ методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) проводили в режиме пропускания. Образцы твердого продукта и исходной древесины (по 4 мг) готовили в таблетках с матрицей KBr. Спектры записаны на приборе Bruker Tensor-27 в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Спектральные данные обрабатывали с использованием программы OPUS/YR (версия 2.2).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием спектрометра PANalyticalX'Pert Pro (PANalytical, Нидерланды) с CuKα-излучением ($\lambda = 0.54$ нм). Анализ проводили в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ$ – 70° с шагом 0.1° с порошком образца, помещенном в кювету диаметром 2.5 см.

Индекс кристалличности (ИК) рассчитывали по соотношению высоты между интенсивностью кристаллического пика ($I_{002} - I_{AM}$) и общей интенсивностью (I_{002}) после вычитания фонового сигнала [19] по формуле

$$ИК = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}},$$

где I_{002} – высота пика 002; I_{AM} – высота минимума между пиками 002 и 101.

Результаты и обсуждение

Фракционирование древесины березы в среде этанола. Результаты экспериментов по фракционированию исходной и предварительно обработанной древесины березы в среде этанола при температуре 225 °С представлены в таблице 1.

Предварительные щелочная и кислотная обработки, удаляющие гемицеллюлозы из древесины, соответственно, в виде ксилана и моносахаридов приводят к снижению выхода жидких продуктов и повышению выхода твердого продукта фракционирования. Повышенный выход газообразных продуктов при фракционировании необработанной древесины березы обусловлен протеканием реакции деструкции содержащихся в ней гемицеллюлоз при температуре 225 °С. Значительное снижение (до 0.8 мас.%) выхода газообразных продуктов при фракционировании обработанной древесины обусловлено удалением гемицеллюлоз при щелочной и кислотных предобработках древесины.

Методом гелепроникающей хроматографии установлено, что жидкие продукты некаталитического фракционирования исходной древесины березы имеют средневесовую молекулярную массу (M_w) 1513 Da, среднюю молекулярную массу (M_n) 705 Da и полидисперсность (PD) 2.146 (табл. 2).

Предварительная щелочная обработка древесины березы снижает средневесовую молекулярную массу (M_w) до 1422 Da, среднюю молекулярную массу (M_n) до 686 Da и полидисперсность (PD) до 2.073 жидких продуктов некаталитического фракционирования (табл. 2). Однако кислотная обработка увеличивает среднемассовую молекулярную массу жидких продуктов (M_w) до 1884 Da, среднюю молекулярную

массу (M_n) до 838 Da и полидисперсность (PD) до 2.248. Такие изменения в молекулярной массе могут быть связаны с тем, что кислотная предобработка может приводить к частичной конденсации компонентов, тогда как более мягкая щелочная обработка способствует облегчению протекания деполимеризации.

В присутствии катализатора Ru/C средняя молекулярная масса и полидисперсность жидких продуктов, получаемых из исходной древесины, существенно уменьшается (до 422 Da и 1.526 соответственно) (табл. 2).

В жидких продуктах каталитического фракционирования обработанной кислотой древесины наблюдается снижение M_w до 868 Da, M_n до 500 Da и PD до 1.736 по сравнению с некаталитическим процессом (табл. 2).

На кривых молекулярно-массового распределения жидких продуктов некаталитического фракционирования исходной и предобработанной древесины наблюдается пик, соответствующий олигомерам с M_w около 600 Da и около 1500 Da (рис. 1). Наличие пиков в области около 280 Da указывает на присутствие мономерных фенольных соединений (рис. 1а).

Для жидких продуктов каталитического фракционирования древесины наблюдается сдвиг кривых молекулярно-массового распределения в низкомолекулярную область по сравнению с продуктами некаталитического фракционирования.

Повышение интенсивности пиков, соответствующие молекулярным массам ~280 Da и ~600 Da на кривой ММР жидких продуктов каталитического фракционирования исходной древесины, указывает на деградацию в присутствии катализатора части олигомеров лигнина до димерных и мономерных соединений (рис. 1а).

На кривой ММР жидких продуктов каталитического фракционирования древесины, подвергнутой щелочной предобработке, наблюдается интенсивный пик в области ~285 Da, соответствующий фенольным мономерным соединениям (рис. 1б). На кривой ММР жидких продуктов, каталитического фракционирования древесины, обработанной кислотой, присутствует пик, соответствующий мономерам с молекулярной массой ~263 г/моль, при этом существенно более высокая интенсивность пика 600 Da указывает на повышенное содержание олигомерных соединений по сравнению с мономерными (рис. 1в).

Результаты элементного анализа состава образцов исходной древесины березы и жидких продуктов ее фракционирования приведены в таблице 3.

Жидкие продукты фракционирования исходной и предобработанной древесины березы содержат меньше кислорода и больше водорода по сравнению с полученными из исходной древесины. В жидких продуктах каталитического фракционирования древесины содержание кислорода ниже, а водорода – выше по сравнению с продуктами некаталитического процесса, что указывает на протекание реакций гидродеоксигенации в присутствии катализатора.

Таблица 1. Выход продуктов фракционирования древесины березы в среде этанола при 225 °С.

а – исходная древесина, б – после щелочной обработки, с – после кислотной обработки

Способ фракционирования	Выход продуктов, мас. %		
	Жидких	Твердых	Газообразных
без/КТ ^а	42.0	45.2	6.8
без/КТ ^б	37.9	52.5	1.4
без/КТ ^с	32.0	66.7	0.8
Ru/C ^а	44.5	38.0	10.0
Ru/C ^б	39.0	48.5	5.6
Ru/C ^с	34.0	58.0	1.9

*от массы абс. сух. исходной древесины; ** от массы абс. сух. обработанной древесины.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики жидких продуктов фракционирования древесины березы (225 °С, 4.5 ч), а – исходная древесина березы, б – после щелочной обработки, с – после кислотной обработки

Способ фракционирования	M_n (Da)	M_w (Da)	PD
без/КТ ^а	705	1513	2.146
без/КТ ^б	686	1422	2.073
без/КТ ^с	838	1884	2.248
Ru/C ^а	422	644	1.526
Ru/C ^б	387	627	1.620
Ru/C ^с	500	868	1.736

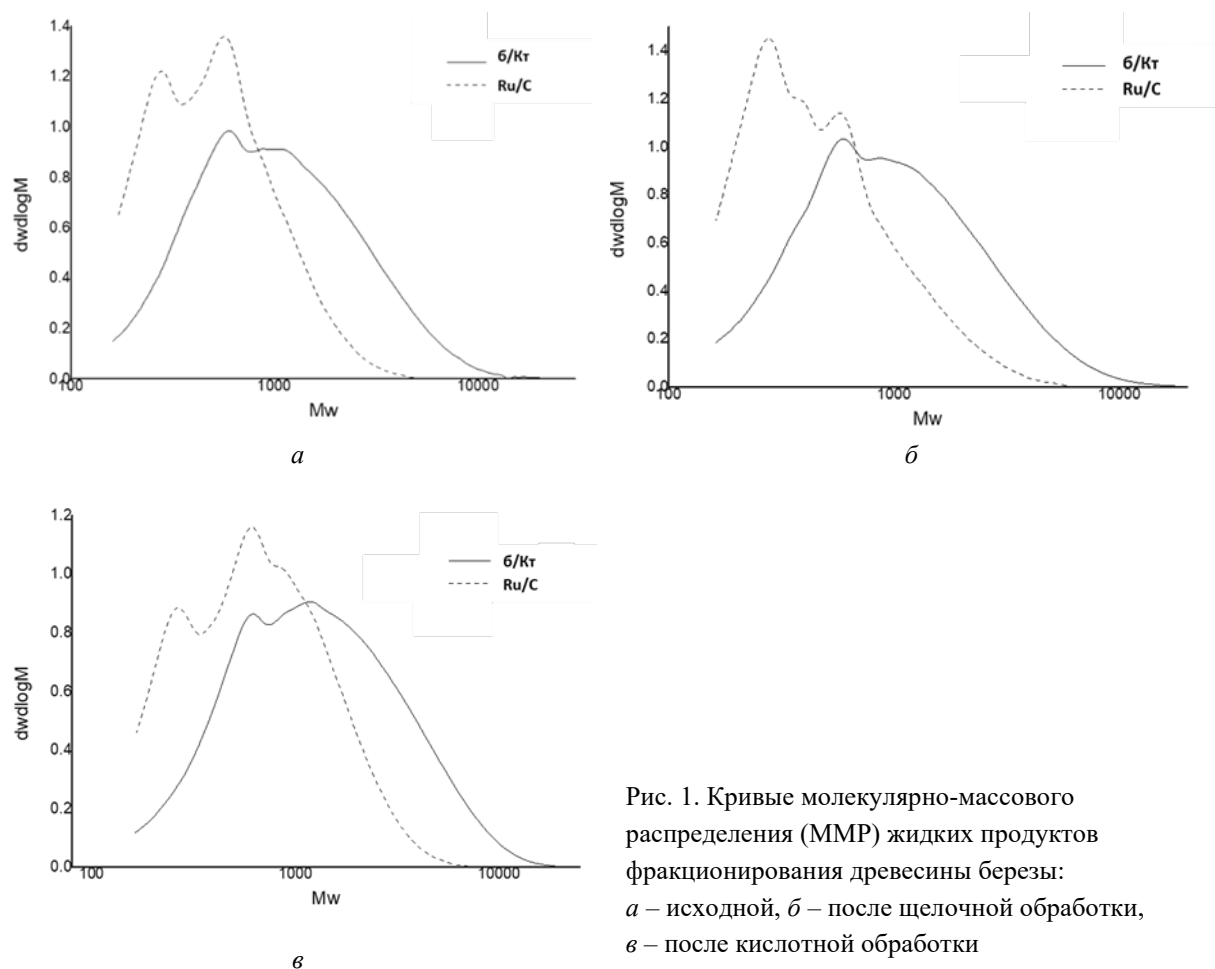


Рис. 1. Кривые молекулярно-массового распределения (ММР) жидких продуктов фракционирования древесины березы: а – исходной, б – после щелочной обработки, в – после кислотной обработки

Таблица 3. Элементный состав образцов исходной древесины березы и жидких продуктов ее фракционирования при 225 °С; а – исходная древесина березы, б – после кислотной обработки, с – после щелочной обработки

Образец	С, мас.%	Н, мас.%	О, мас.%
Древесина	49.9	6.1	43.9
Жидкие продукты:			
без/КТ(а)	58.8	7.5	33.7
без/КТ(б)	60.6	7.2	32.4
без/КТ (с)	59.5	7.0	33.3
Ру/С(а)	60.3	8.1	31.6
Ру/С(б)	61.8	7.7	30.6
Ру/С(с)	62.0	7.8	30.2

Состав жидких продуктов фракционирования древесины березы. По данным метода ГХ-МС, жидкие продукты фракционирования древесины березы содержат мономерные метоксифенолы, среди которых преобладают алкилпроизводные сирингола (**S1**) и в меньшей степени – гваякола (**G1**) (рис. 2).

Предварительная кислотная или щелочная обработка древесины позволяет удалить гемицеллюлозы из древесины, что повышает реакционную способность лигнина в процессе восстановительной деполимеризации [9, 20].

Предварительные щелочная и кислотная обработки древесины березы значительно повышают выходы мономерных метоксифенолов из лигнина в процессе ее фракционирования в среде этанола. Наиболее заметное увеличение их выхода (с 1.5 до 5.0 мас.%) наблюдалось в процессе фракционирования древесины, подвергнутой щелочной обработке.

Согласно литературным данным, лигнин, ковалентно связанный с арабиноксиланом, отличается повышенным содержанием реакционноспособных β-О-4 связей [21], а древесина березы имеет высокое содержание арабиноксилана. Причем предварительное удаление ксилана при щелочной обработке древесины облегчает деполимеризацию связанного с ним лигнина [22].

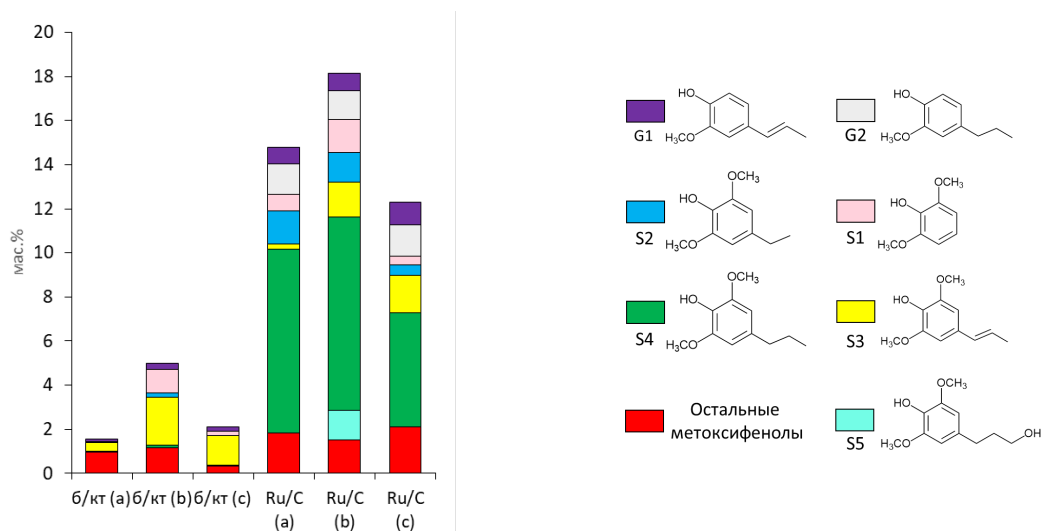


Рис. 2. Содержание метоксифенолов в жидких продуктах фракционирования древесины березы (225 °С, 4.5 ч): а – исходная древесина, б – после щелочной обработки, с – после кислотной обработки

Снижение выхода фенольных мономеров при фракционировании древесины, предобработанной кислотой, может быть обусловлено уменьшением содержания реакционноспособных связей β -О-4 в лигнине в процессе кислотной обработки древесины при температуре 100 °С. Более высокий выход фенольных мономеров при фракционировании древесины, обработанной щелочью при 25 °С, вероятно, обусловлен сохранением большинства исходных β -О-4 связей после щелочной обработки [22], что подтверждается данными ГПХ.

Рутениевый катализатор способствует существенному увеличению суммарного выхода мономерных фенолов при фракционировании как исходной (в 10 раз), так и предобработанной древесины березы (в 3.5–6 раз). Наиболее высокий выход метоксифенолов (18.2 мас.%) наблюдается при каталитическом фракционировании древесины, предобработанной щелочью. Ранее нами было показано, что в присутствии молекулярного водорода при аналогичных условиях процесса каталитического фракционирования древесины березы, предобработанной щелочью, выход фенольных мономеров достигает 24.87 мас.% [15]. Кроме того, катализатор может увеличивать выход насыщенных алкилзамещенных метоксифенолов, таких как 4-пропилсирингол (S4) и 4-пропилгваякол (G2) в результате гидрирования соответствующих пропенилзамещенных метоксифенолов: 4-пропенилгваякола (G1) и 4-пропенилсирингола (S3) водородом, донируемым растворителем этанолом [23]. Известно, что низшие алифатические спирты являются донорами водорода, что позволяет в их присутствии осуществлять каталитический гидрогенолиз и гидрирование ароматических фрагментов макромолекул лигнина [23, 24].

Следует отметить, что при каталитическом фракционировании исходной и обработанной щелочью древесины выход алкилзамещенных метоксифенолов составляет 8.34 и 8.75 мас.% соответственно и снижается до 5.18 мас.% для древесины, предобработанной кислотой.

Образование 4-пропанолсирингола (S5) в количестве 1.36 мас.% наблюдается только при фракционировании в отсутствие H_2 древесины березы, подвергнутой щелочной предобработке. При использовании молекулярного водорода в качестве восстановителя достигался более высокий выход 4-пропанолсирингола (9.71 мас.%), и 4-пропилсирингола (8.64 мас.%) [15]. В составе жидких продуктов, полученных фракционированием древесины ели в присутствии катализатора Ru/C преобладал 4-пропилгваякол (до 25 мас.%) [25]. При использовании никельсодержащего катализатора NiCuMo/SiO₂ в процессе фракционирования древесины пихты в присутствии H_2 преобладающим мономером в составе жидких продуктов являлся 4-пропанолгваякол (16 мас.%) [26].

Полученные результаты подтверждают литературные данные о том, что в процессах фракционирования лигноцеллюлозной биомассы рутений-содержащие катализаторы способствуют образованию преимущественно пропил-замещенных фенольных соединений [27], а Ni-содержащие катализаторы – образованию пропанолзамещенных метоксифенолов [28].

Жидкие продукты, образующиеся из древесных полисахаридов, представлены производными фурана, эфирами, спиртами и др. Жидкие продукты каталитического фракционирования исходной древесины березы содержит больше производных фурана по сравнению с некаталитическим процессом. Однако эти соединения практически отсутствуют в жидких продуктах каталитического фракционирования древесины, подвергнутой щелочной и кислотной предобработке, вероятно, они в основном образуются в результате конверсии гемицеллюлоз. Содержание эфиров, спиртов и кетонов в жидких продуктах каталитического фракционирования исходной и предобработанной щелочью древесины составляет 1.3 и 1.8 мас.% и не превышает 0.6 мас.% для древесины, предобработанной кислотой.

Состав и строение целлюлозных продуктов фракционирования древесины березы. В процессах некаталитического и каталитического фракционирования древесины березы наблюдается возрастание выхода твердого продукта при использовании щелочной и кислотной предобработок (табл. 1). При этом выход твердых продуктов, образующихся при фракционировании исходной и предобработанной древесины в присутствии катализатора Ru/C, ниже, чем в некаталитическом процессе.

Результаты химического анализа твердых продуктов на содержание целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина указывают на преобладание целлюлозы в их составе (табл. 4)

Общей тенденцией является снижение содержания гемицеллюлоз и лигнина при одновременном увеличении содержания целлюлозы в твердых продуктах, полученных фракционированием древесины, подвергнутой щелочной и кислотной предобработкам. В твердых продуктах некаталитического фракционирования наиболее высокое содержание целлюлозы (80.6 мас.%) при использовании древесины, предобработанной кислотой (табл. 4). Катализатор Ru/C повышает содержание целлюлозы в твердых продуктах фракционирования исходной и предобработанной древесины. Наиболее высоким содержанием целлюлозы (88.5 мас.%) и низким содержанием лигнина (6.0 мас.%) и гемицеллюлоз (3.1 мас.%) отличается твердый продукт, полученный каталитическим фракционированием древесины, предобработанной кислотой.

Этот целлюлозный продукт был охарактеризован методами ИКС и РФА.

По результатам ИК-спектроскопии образец исходной древесины березы состоит из набора полос поглощения, характерных для ее основных компонентов, а также полос, относящихся к связям между макромолекулами целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз [29]. На содержание ксилана в древесине указывает присутствие полосы поглощения при 1734 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ в сложноэфирной группе уроновых кислот гемицеллюлоз [30]. В твердом продукте процесса некаталитического фракционирования исходной древесины интенсивность п.п. при 1734 см^{-1} значительно снижается, а в твердых продуктах каталитического фракционирования как исходной, так и предварительно обработанной древесины эти полосы почти полностью исчезают. Полосы поглощения при $1593, 1505\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ связи сиригильных и гваяцильных колец лигнина [30]. Уменьшение интенсивности всех п.п. в твердых продуктах фракционирования древесины свидетельствует об уменьшении содержания в них ароматических и сложноэфирных групп вследствие удаления ксилана и лигнина.

Полосы поглощения в области $1500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям различных связей: $\text{C}-\text{H}$ – в метильных и метиленовых группах, $\text{C}-\text{O}$ - и $\text{O}-\text{H}$ – колебаниям гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы [31]. По сравнению с исходной древесиной березы в ИК-спектрах твердых продуктов ее фракционирования наблюдается увеличение интенсивности п.п. при 1455 и 1421 см^{-1} , соответствующих целлюлозе. Наиболее существенно увеличивается интенсивность полосы при 1421 см^{-1} , характеризующей кристалличность целлюлозы.

Таблица 4. Химический состав твердых продуктов некаталитического и каталитического фракционирования древесины: а – исходная древесина березы, б – после щелочной обработки, с – после кислотной обработки

Способ фракционирования	Состав твердого продукта, мас.%		
	Целлюлоза	Гемицеллюлозы	Лигнин
б/кт ^а	69.7	12.5	17.8
б/кт ^б	76.8	7.6	15.6
б/кт ^с	80.6	5.4	14.0
Ru/C ^а	79.3	9.6	11.1
Ru/C ^б	87.4	5.5	9.5
Ru/C ^с	88.5	3.1	6.0

Образцы исходной и предобработанной древесины и целлюлозных продуктов ее фракционирования исследованы методом РФА. Из полученных дифрактограмм были посчитаны значения индекса кристалличности (ИК) образцов древесины и твердых продуктов (табл. 5). Кислотная обработка древесины удаляет легкогидролизуемые полисахариды и повышает индекс ее кристалличности с 0.59 до 0.69.

Индекс кристалличности образца древесины, обработанной щелочью, снижается до 0.51. Целлюлозные продукты каталитического фракционирования исходной и предобработанной древесины характеризуются более высокими индексами кристалличности по сравнению с целлюлозными продуктами некаталитического процесса (табл. 5). Наиболее высоким индексом кристалличности (0.72) отличается целлюлозный продукт, полученный при каталитическом фракционировании древесины, обработанной кислотой. По своему составу и индексу кристалличности этот образец соответствует коммерческой микрокристаллической целлюлозе с ИК 0.75 [32].

Состав газообразных продуктов фракционирования древесины березы. Газообразные продукты некаталитического фракционирования исходной древесины березы в основном представлены CO (58 мас.%) и CO₂ (43 мас.%). При некаталитическом фракционировании предобработанной древесины содержание CO₂ возрастает вдвое при одновременном уменьшении содержания CO более чем в 3 раза.

При каталитическом фракционировании древесины также образуется CH₄ (9 мас.%). Доля метана в составе газообразных продуктов фракционирования предобработанных образцов древесины в 3 раза выше по сравнению с исходной древесиной.

Увеличение выхода CO, вероятно, обусловлено интенсификацией в присутствии катализатора реакции кислотнокатализируемого гидролиза сложноэфирных связей между фрагментами лигнина с образованием кетонов Хибберта, которые затем декарбонируются на металлических центрах катализатора с образованием CO [33]. Увеличение выхода метана вероятно связано с реакцией каталитического крекинга метоксифенолов, образующихся при деполимеризации лигнина [34].

Таблица 5. Индексы кристалличности образцов древесины березы и полученных целлюлозных продуктов (a – исходная древесина, b – после щелочной обработки, c – после кислотной обработки)

Образец	Индекс кристалличности твердого продукта
Древесина березы ^a	0.59
Древесина березы ^b	0.51
Древесина березы ^c	0.69
Целлюлозный продукт ^a	0.61
Целлюлозный продукт ^b	0.52
Целлюлозный й продукт ^c	0.70
Целлюлозный продукт Ru/C ^a	0.68
Целлюлозный продукт Ru/C ^b	0.57
Целлюлозный продукт Ru/C ^c	0.72
Коммерческий МКЦ [32]	0.75

Заключение

Результаты проведенного исследования показали, что интеграция процессов удаления гемицеллюлоз в виде ксилозы при кислотной обработке древесины березы и в виде ксилана при ее щелочной обработке и последующего фракционирования, не содержащей гемицеллюлоз древесины в среде водородно-донорного растворителя этанола при 225 °C, позволяет получать ряд востребованных продуктов: ксилан, ксилозу, микрокристаллическую целлюлозу и мономерные метоксифенолы (рис. 3).

Наиболее качественная целлюлоза, соответствующая по своему составу и строению микрокристаллической целлюлозе (содержание целлюлозы 88.6 мас.%, индекс кристалличности 0.72), получена при каталитическом фракционировании древесины березы, предобработанной кислотой.

Как было показано нами ранее [15], дополнительное использование молекулярного водорода в процессе фракционирования предобработанной щелочью и кислотой древесины березы в среде этанола в присутствии катализатора Ru/C при 225 °C повышает выход целевых продуктов: мономерных метоксифенолов – с 18.2 до 24.5 мас.%, целлюлозы в целлюлозном продукте – с 88.5 до 95.0 мас.% и индекс кристалличности целлюлозы – с 0.72 до 0.74 [15].

Продукты экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы востребованы в химической, пищевой, медицинской и других областях промышленности.



Рис. 3. Схема каталитического фракционирования древесины березы на востребованные химические продукты

Благодарности

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-13-20007 (<https://rscf.ru/project/25-13-20007/>), гранта Красноярского краевого фонда науки.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

- Rowell R.M. Handbook of wood chemistry and wood composites. 2nd edn. CRC. Press: Taylor and Francis Group, 2012.
- Ashokkumar V., Venkatkarthick R., Jayashree S., Chueter S., Dharmaraj S., Kumar G., Chen W.-H., Ngamcharussrivichai C. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts – A critical review // Bioresour Technol. 2022. Vol. 344. 126195. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>.
- Berglund J., Mikkelsen D., Flanagan B.M., Dhital S., Gaunitz S., Henriksson G., Lindström M.E., Yakubov G.E., Gidley M.J., Vilaplana F. Wood hemicelluloses exert distinct biomechanical contributions to cellulose fibrillar networks // Nature Communications. 2020. Vol. 11, no. 1. 4692. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18390-z>.
- Naidu D.S., Hlangothi S.P., John M.J. Bio-based products from xylan: A review // Carbohydrate Polymers. 2018. Vol. 179. Pp. 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.064>.
- Du X., Pérez-Boada M., Fernández C., Rencoret J., del Río J.C., Jiménez-Barbero J., Li J., Gutiérrez A., Martínez A.T. Analysis of lignin-carbohydrate and lignin-lignin linkages after hydrolase treatment of xylan-lignin, glucomannan-lignin and glucan-lignin complexes from spruce wood // Planta. 2014. Vol. 239, no. 5. Pp. 1079–1090. <https://doi.org/10.1007/s00425-014-2037-y>.
- Zhao Y., Shakeel U., Saif Ur Rehman M., Li H., Xu X., Xu J. Lignin-carbohydrate complexes (LCCs) and its role in biorefinery // Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 253. 120076. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120076>.
- Cao S., Pu Y., Studer M., Wyman C., Ragauskas A.J. Chemical transformations of Populus trichocarpa during dilute acid pretreatment // RSC Advances. 2012. Vol. 2, no. 29. Pp. 10925–10936. <https://doi.org/10.1039/C2RA22045H>.
- Bali G., Meng X., Deneff J.I., Sun Q., Ragauskas A.J. The Effect of Alkaline Pretreatment Methods on Cellulose Structure and Accessibility // ChemSusChem. 2015. Vol. 8, no. 2. Pp. 275–279. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402752>.
- Zhu Y., Huang J., Sun S., Wu A., Li H. Effect of Dilute Acid and Alkali Pretreatments on the Catalytic Performance of Bamboo-Derived Carbonaceous Magnetic Solid Acid // Catalysts. 2019. Vol. 9. 245. <https://doi.org/10.3390/catal9030245>.
- Taran O.P., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Sychev V.V., Kuznetsov B.N. Reductive fractionation of larch in a supercritical ethanol medium in the presence of

- bifunctional Ru/C catalyst and hydrogen donor // *Catalysis in Industry*. 2020. Vol. 12, no. 4. Pp. 330–342. <https://doi.org/10.1134/S2070050420040091>.
11. Kazachenko A.S., Miroshnikova A.V., Tarabanko V.E., Skripnikov A.M., Malyar Y.N., Borovkova V.S., Sychev V.V., Taran O.P. Thermal Conversion of Flax Shives in Sub- and Supercritical Ethanol in the Presence of Ru/C Catalyst // *Catalysts*. 2021. Vol. 11, no. 8. <https://doi.org/10.3390/catal11080970>.
12. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Kuznetsova S.A., Malyar Y.N., Yakovlev V.A., Djakovitch L. Green catalytic processing of native and organosolv lignins // *Catalysis Today*. 2018. Vol. 309. Pp. 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.036>.
13. Macala G.S., Matson T.D., Johnson C.L., Lewis R.S., Iretskii A.V., Ford P.C. Hydrogen transfer from supercritical methanol over a solid base catalyst: a model for lignin depolymerization // *ChemSusChem*. 2009. Vol. 2, no. 3. Pp. 215–217. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900033>.
14. Isa K.M., Abdullah T.A.T., Ali U.F.M. Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 81. Pp. 1259–1268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.006>.
15. Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Skripnikov A.M., Taran O.P. Fractionation of birch wood by integrating alkaline-acid treatments and hydrogenation in ethanol over a bifunctional ruthenium catalyst // *Catalysts*. 2021. Vol. 11, no. 11. 1362. <https://doi.org/10.3390/catal11111362>.
16. Sluiter J.B., Ruiz R.O., Scarlata C.J., Sluiter A.D., Templeton D.W. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010. Vol. 58, no. 16. Pp. 9043–9053. <https://doi.org/10.1021/jf1008023>.
17. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V.N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized sibunit samples // *Catalysis in Industry*. 2010. Vol. 2, no. 4. Pp. 381–386. <https://doi.org/10.1134/S2070050410040136>.
18. Yatsenkova O.V., Chudina A.I., Skripnikov A.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. The Influence of Sulfuric Acid Catalyst Concentration on Hydrolysis of Birch Wood Hemicelluloses // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2015. Vol. 2, no. 8. Pp. 211–221. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2015-8-2-211-221>.
19. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnology for Biofuels*. 2010. Vol. 3, no. 1. P. 10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.
20. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Smirnova M.A. Influence of acid pre-hydrolysis on the process of wood oxidation into vanillin and pulp // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2020. Vol. 40, no. 6. Pp. 421–433. <https://doi.org/10.1080/02773813.2020.1835984>.
21. Lawoko M., Henriksson G., Gellerstedt G. Structural Differences between the Lignin-Carbohydrate Complexes Present in Wood and in Chemical Pulps // *Biomacromolecules*. 2005. Vol. 6, no. 6. Pp. 3467–3473. <https://doi.org/10.1021/bm058014q>.
22. Xu L., Zhang S.-J., Zhong C., Li B.-Z., Yuan Y.-J. Alkali-Based Pretreatment-Facilitated Lignin Valorization: A Review // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59, no. 39. Pp. 16923–16938. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01456>.
23. Zhang J. Catalytic transfer hydrogenolysis as an efficient route in cleavage of lignin and model compounds // *Green Energy & Environment*. 2018. Vol. 3, no. 4. Pp. 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.08.001>.
24. Galkin M.V., Smit A.T., Subbotina E., Artemenko K.A., Bergquist J., Huijgen W.J.J., Samec J.S.M. Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass // *ChemSusChem*. 2016. Vol. 9, no. 23. Pp. 3280–3287. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600648>.
25. Taran O.P., Miroshnikova A.V., Baryshnikov S.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Sychev V.V., Malyar Y.N., Kuznetsov B.N. Reductive Catalytic Fractionation of Spruce Wood over Ru/C Bifunctional Catalyst in the Medium of Ethanol and Molecular Hydrogen // *Catalysts*. 2022. Vol. 12. 1384. <https://doi.org/10.3390/catal12111384>.
26. Kuznetsov B.N., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Malyar Y.N., Yakovlev V.A., Skripnikov A.M., Fetisova O.Y., Xu Y., Taran O.P. Reductive Catalytic Fractionation of Abies Wood into Bioliquids and Cellulose with Hydrogen in an Ethanol Medium over NiCuMo/SiO₂ Catalyst // *Catalysts*. 2023. Vol. 13, no. 2. 413. <https://doi.org/10.3390/catal13020413>.
27. 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, no. 67. Pp. 13158–13161. <https://doi.org/10.1039/c5cc04025f>.
28. Van den Bosch S., Renders T., Kennis S., Koelewijn S.F., Van den Bossche G., Vangeel T., Deneyer A., Depuydt D., Courtin C.M., Thevelein J.M., Schutyser W., Sels B.F. Integrating lignin valorization and bio-ethanol production: on the role of Ni-Al₂O₃ catalyst pellets during lignin-first fractionation // *Green Chemistry*. 2017. Vol. 19, no. 14. Pp. 3313–3326. <https://doi.org/10.1039/C7GC01324H>.
29. Teacă C.A., Roşu D., Bodîrlău R., Roşu L. Structural Changes in Wood under Artificial UV Light Irradiation Determined by FTIR Spectroscopy and Color Measurements – A Brief Review // *BioResources*. 2013. Vol. 8(2). Pp. 1478–1507. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1478-1507>.
30. Shi J.-B., Yang Q.-L., Lin L., Peng L.-C. Fractionation and characterization of physicochemical and structural features of corn stalk hemicelluloses from yellow liquor of active oxygen cooking // *Industrial Crops and Products*. 2013. Vol. 44. Pp. 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.122>.

31. Shi J., Xing D., Lia J. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry from Wood Forming Tissue under Inclined Treatment // *Energy Procedia*. 2012. Vol. 16. Pp. 758–762. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.122>.
32. Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. Experimental and Mathematical Optimization of the Peroxide Delignification of Larch Wood in the Presence of MnSO₄ Catalyst // *Catalysis in Industry*. 2020. Vol. 12, no. 3. Pp. 265–272. <https://doi.org/10.1134/S2070050420030125>.
33. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. Vol. 55, no. 29. Pp. 8164–8215. <https://doi.org/10.1002/anie.201510351>.
34. Boonyasuwat S., Omotoso T., Resasco D.E., Crossley S.P. Conversion of Guaiacol over Supported Ru Catalysts // *Catalysis Letters*. 2013. Vol. 143, no. 8. Pp. 783–791. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1033-3>.

Поступила в редакцию 10 октября 2024 г.

После переработки 13 ноября 2024 г.

Принята к публикации 23 мая 2025 г.

Miroshnikova A.V.^{1,2*}, Kazachenko A.S.^{1,2}, Baryshnikov S.V.¹, Sychev V.V.^{1,2}, Malyar Yu.N.^{1,2}, Skripnikov A.M.^{1,2}, Li Xiaomin², Chudina A.I.¹, Taran O.P.^{1,2}, Kuznetsov B.N.^{1,2} FRACTIONATION OF ACID- AND ALKALI-PRETREATED BIRCH WOOD INTO METHOXYPHENOLS AND CELLULOSE USING ETHANOL AS A REDUCING AGENT AND A BIFUNCTIONAL Ru/C CATALYST

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC "Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, miroshnikova35@gmail.com

² Siberian Federal University, Svobodny Ave., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

The effect of alkaline and acid pretreatments on the yield and composition of thermal transformation products of treated birch wood in an ethanol medium at a temperature of 225 °C in the presence of a bifunctional catalyst containing nanodispersed ruthenium particles on the acidic carbon support Sibunit has been established. The yields of liquid products of catalytic fractionation of wood subjected to alkaline and acid pretreatments reach 39 and 34 wt.%, respectively. In the presence of the Ru/C catalyst, a shift in the molecular weight distribution curves of the liquid products and an increase in the yield of monomeric methoxyphenols are observed. The highest yield of monomeric methoxyphenols (18.2 wt.%) was achieved during thermal catalytic transformation of wood subjected to acid pretreatment. In this case, the highest quality cellulose product was also obtained with a cellulose content of 88.5 wt.% and a crystallinity index of 0.72. A scheme for catalytic fractionation of birch wood into xylan, xylose, monomeric methoxyphenols and microcrystalline cellulose using ethanol as a reducing agent is proposed.

Keywords: birch wood, alkaline pretreatment, acid pretreatment, thermal conversion, ethanol, Ru/C catalyst, products, methoxyphenols, cellulose, xylan, xylose.

For citing: Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Sychev V.V., Malyar Yu.N., Skripnikov A.M., Li Xiaomin, Chudina A.I., Taran O.P., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 3, pp. 88–100. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250315962>.

References

1. Rowell R.M. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 2nd edn. CRC. Press: Taylor and Francis Group, 2012.
2. Ashokkumar V., Venkatkarthick R., Jayashree S., Chueter S., Dharmaraj S., Kumar G., Chen W.-H., Ngamcharussrivichai C. *Bioresour Technol.*, 2022, vol. 344, 126195. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195>.
3. Berglund J., Mikkelsen D., Flanagan B.M., Dhital S., Gaunitz S., Henriksson G., Lindström M.E., Yakubov G.E., Gidley M.J., Vilaplana F. *Nature Communications*, 2020, vol. 11, no. 1, 4692. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18390-z>.
4. Naidu D.S., Hlangothi S.P., John M.J. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 179, pp. 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.064>.
5. Du X., Pérez-Boada M., Fernández C., Rencoret J., del Río J.C., Jiménez-Barbero J., Li J., Gutiérrez A., Martínez A.T. *Planta*, 2014, vol. 239, no. 5, pp. 1079–1090. <https://doi.org/10.1007/s00425-014-2037-y>.
6. Zhao Y., Shakeel U., Saif Ur Rehman M., Li H., Xu X., Xu J. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 253, 120076. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120076>.

* Corresponding author.

7. Cao S., Pu Y., Studer M., Wyman C., Ragauskas A.J. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, no. 29, pp. 10925–10936. <https://doi.org/10.1039/C2RA22045H>.
8. Bali G., Meng X., Deneff J.I., Sun Q., Ragauskas A.J. *ChemSusChem*, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 275–279. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402752>.
9. Zhu Y., Huang J., Sun S., Wu A., Li H. *Catalysts*, 2019, vol. 9, 245. <https://doi.org/10.3390/catal9030245>.
10. Taran O.P., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Sychev V.V., Kuznetsov B.N. *Catalysis in Industry*, 2020, vol. 12, no. 4, pp. 330–342. <https://doi.org/10.1134/S2070050420040091>.
11. Kazachenko A.S., Miroshnikova A.V., Tarabanko V.E., Skripnikov A.M., Malyar Y.N., Borovkova V.S., Sychev V.V., Taran O.P. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 8. <https://doi.org/10.3390/catal11080970>.
12. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Kuznetsova S.A., Malyar Y.N., Yakovlev V.A., Djakovitch L. *Catalysis Today*, 2018, vol. 309, pp. 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.036>.
13. Macala G.S., Matson T.D., Johnson C.L., Lewis R.S., Iretskii A.V., Ford P.C. *ChemSusChem*, 2009, vol. 2, no. 3, pp. 215–217. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900033>.
14. Isa K.M., Abdullah T.A.T., Ali U.F.M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 81, pp. 1259–1268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.006>.
15. Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Skripnikov A.M., Taran O.P. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 11, 1362. <https://doi.org/10.3390/catal11111362>.
16. Sluiter J.B., Ruiz R.O., Scarlata C.J., Sluiter A.D., Templeton D.W. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, vol. 58, no. 16, pp. 9043–9053. <https://doi.org/10.1021/jf1008023>.
17. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V.N. *Catalysis in Industry*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 381–386. <https://doi.org/10.1134/S2070050410040136>.
18. Yatsenkova O.V., Chudina A.I., Skripnikov A.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2015, vol. 2, no. 8, pp. 211–221. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2015-8-2-211-221>.
19. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K. *Biotechnology for Biofuels*, 2010, vol. 3, no. 1, p. 10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.
20. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Smirnova M.A. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2020, vol. 40, no. 6, pp. 421–433. <https://doi.org/10.1080/02773813.2020.1835984>.
21. Lawoko M., Henriksson G., Gellerstedt G. *Biomacromolecules*, 2005, vol. 6, no. 6, pp. 3467–3473. <https://doi.org/10.1021/bm058014q>.
22. Xu L., Zhang S.-J., Zhong C., Li B.-Z., Yuan Y.-J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, vol. 59, no. 39, pp. 16923–16938. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01456>.
23. Zhang J. *Green Energy & Environment*, 2018, vol. 3, no. 4, pp. 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.08.001>.
24. Galkin M.V., Smit A.T., Subbotina E., Artemenko K.A., Bergquist J., Huijgen W.J.J., Samec J.S.M. *ChemSusChem*, 2016, vol. 9, no. 23, pp. 3280–3287. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600648>.
25. Taran O.P., Miroshnikova A.V., Baryshnikov S.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Sychev V.V., Malyar Y.N., Kuznetsov B.N. *Catalysts*, 2022, vol. 12, 1384. <https://doi.org/10.3390/catal12111384>.
26. Kuznetsov B.N., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Malyar Y.N., Yakovlev V.A., Skripnikov A.M., Fetisova O.Y., Xu Y., Taran O.P. *Catalysts*, 2023, vol. 13, no. 2, 413. <https://doi.org/10.3390/catal13020413>.
27. Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S.F., Renders T., Courtin C.M., Sels B.F. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, no. 67, pp. 13158–13161. <https://doi.org/10.1039/c5cc04025f>.
28. Van den Bosch S., Renders T., Kennis S., Koelewijn S.F., Van den Bossche G., Vangeel T., Deneyer A., Depuydt D., Courtin C.M., Thevelein J.M., Schutyser W., Sels B.F. *Green Chemistry*, 2017, vol. 19, no. 14, pp. 3313–3326. <https://doi.org/10.1039/C7GC01324H>.
29. Teacă C.A., Roşu D., Bodîrlău R., Roşu L. *BioResources*, 2013, vol. 8(2), pp. 1478–1507. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1478-1507>.
30. Shi J.-B., Yang Q.-L., Lin L., Peng L.-C. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 44, pp. 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.122>.
31. Shi J., Xing D., Lia J. *Energy Procedia*, 2012, vol. 16, pp. 758–762. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.122>.
32. Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. *Catalysis in Industry*, 2020, vol. 12, no. 3, pp. 265–272. <https://doi.org/10.1134/S2070050420030125>.
33. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 55, no. 29, pp. 8164–8215. <https://doi.org/10.1002/anie.201510351>.
34. Boonyasuwat S., Omotoso T., Resasco D.E., Crossley S.P. *Catalysis Letters*, 2013, vol. 143, no. 8, pp. 783–791. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1033-3>.

Received October 10, 2024

Revised November 13, 2024

Accepted May 23, 2025

Сведения об авторах

Мирошникова Ангелина Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, старший преподаватель кафедры органической и аналитической химии, miroshnikova35@gmail.com

Казаченко Александр Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией химии природного органического сырья, доцент кафедры органической и аналитической химии, leo_lion_leo@mail.ru

Барышников Сергей Викторович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, bsv2861@mail.ru

Сычев Валентин Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, ассистент кафедры органической и аналитической химии, sychev.vv@icct.krasn.ru

Маляр Юрий Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник каталитических превращений возобновляемых ресурсов, доцент кафедры органической и аналитической химии, yumalyar@gmail.com

Скрипников Андрей Михайлович – младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, ассистент кафедры органической и аналитической химии, and-skripnikov@yandex.ru

Ли Сяоминь – аспирант, li-xiaomin@mail.ru

Чудина Анна Ильинична – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, bai77@list.ru

Таран Оксана Павловна – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией каталитических превращений возобновляемых ресурсов, директор, taran.op@icct.krasn.ru

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, руководитель научного направления, профессор кафедры органической и аналитической химии, bnk@icct.ru

Information about authors

Miroshnikova Angelina Viktorovna – Candidate of Chemical Sciences, Research Associate of the Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, Senior Lecturer of the Department of Organic and Analytical Chemistry, miroshnikova35@gmail.com

Kazachenko Alexander Sergeevich – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Associate, Acting Head of the Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, Associate Professor of the Department of Organic and Analytical Chemistry, leo_lion_leo@mail.ru

Baryshnikov Sergey Viktorovich – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, bsv2861@mail.ru

Sychev Valentin Vladimirovich – Junior Researcher of the Laboratory of Catalytic Transformations of Renewable Resources, Assistant of the Department of Organic and Analytical Chemistry, sychev.vv@icct.krasn.ru

Malyar Yuri Nikolaevich – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of Catalytic Transformations of Renewable Resources, Associate Professor of the Department of Organic and Analytical Chemistry, yumalyar@gmail.com

Skripnikov Andrey Mikhailovich – Junior Researcher of the Laboratory of Catalytic Transformations of Renewable Resources, Assistant of the Department of Organic and Analytical Chemistry, and-skripnikov@yandex.ru

Li Xiaomin – Postgraduate Student, li-xiaomin@mail.ru

Chudina Anna Ilyinichna – Candidate of Chemical Sciences, research associate at the Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, bai77@list.ru

Taran Oksana Pavlovna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Catalytic Transformations of Renewable Resources, Director, taran.op@icct.krasn.ru

Kuznetsov Boris Nikolaevich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Research, Professor at the Department of Organic and Analytical Chemistry, bnk@icct.ru