

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

На правах рукописи



Скрипников Андрей Михайлович

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ БИОМАССЫ ДРЕВЕСИНЫ  
БЕРЕЗЫ НА ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННЫХ И  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Научная специальность: 1.4.4 — физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор  
Кузнецов Борис Николаевич

Красноярск - 2024 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ	8
1.1 Состав и строение древесной биомассы и ее компонентов	8
1.2 Разрабатываемые подходы к переработке древесной биомассы	11
1.3 Процессы кислотного гидролиза полисахаридов	17
1.4 Применение твердых катализаторов в процессах гидролиза полисахаридов	23
1.5 Заключение по литературному обзору	29
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	31
2.1 Используемые материалы и реактивы	31
2.2 Методики фракционирования биомассы древесины березы на ценные химические продукты	34
2.2.1 Каталитический гидролиз гемицеллюлоз	34
2.3.2 Экстракционное выделение ксилана	35
2.3.3 Экстракционное выделение целлюлозы и этанолигнина	36
2.2.4 Каталитический гидролиз ксилана	36
2.2.5 Каталитический гидролиз целлюлозы	37
2.2.6 Получение энтеросорбентов из этанолигнина	39
2.3 Методы анализа продуктов переработки древесной биомассы и ее компонентов	39
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	44
3.1 Схема экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы	44
3.2 Выделение ксилана щелочной экстракцией древесины березы	46
3.3 Выделение целлюлозы и этанолигнина фракционированием лигниоцеллюлозы древесины березы	49
3.4. Кислотно-каталитический гидролиз гемицеллюлоз и ксилана древесины березы	58
3.4.1 Гидролиз гемицеллюлоз древесины березы	58

3.4.2	Гидролиз ксилана древесины березы	64
3.5	Кислотная конверсия целлюлозы до глюкозы и 5-гидроксиметилфурфузола	67
3.5.1	Влияние природы твердых кислотных катализаторов на их активность в гидролизе целлюлозы	67
3.5.2	Кислотная конверсия целлюлозы в присутствии твердого катализатора $V_2O_5-Al_2O_3$	70
3.6	Получение энтеросорбентов из этаноллигнина березы	78
	Заключение	80
	ВЫВОДЫ	81
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	83

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность работы.**

Древесная биомасса является возобновляемым растительным сырьем с огромным ресурсным потенциалом. Россия занимает первое место в мире по запасам древесины. Лесные ресурсы представлены деловой (сосна, лиственница, ель), низкосортной (береза, осина), некондиционной древесиной (переспелая, пораженная вредителями и пожарами) и древесными отходами. Древесина состоит из трех основных компонентов: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Наиболее востребованным является целлюлозный компонент древесины, используемый для производства целлюлозы, эфиров целлюлозы, химических волокон, глюкозы, биоэтанола и многих других востребованных химических продуктов [1-4]. Среди лиственных пород деревьев в России первое место по площади произрастания занимает береза. Особенностью химического состава древесины березы является высокое содержание гемицеллюлоз (до 30 %), преимущественно состоящих из ксилана [5]. Гидролизом ксилана можно получить ксилозу, а на ее основе - фурфурол, ксилит и другие ценные химические продукты [6-8].

В традиционных процессах гидролиза древесных полисахаридов используют коррозионно-активные минеральные кислоты, такие как  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HF$ , что создает технологические и экологические проблемы. Применение твердых кислотных катализаторов вместо токсичных и коррозионно-активных растворов минеральных кислот позволяет решить задачу разделения катализатора и продуктов гидролиза полисахаридов, а также обеспечить экологическую безопасность процессов [9, 10].

Актуальные направления исследований в области химических превращений древесины ориентированы на разработку новых эффективных и экологически безопасных методов, обеспечивающих переработку всех основных компонентов древесной биомассы (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин) в ценные химические продукты.

**Цель работы.** Установление состава и строения востребованных химических веществ (ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа, этаноллигнина, энтеросорбентов), полученных новым методом экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы.

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

1. Разработать новый экстракционно-каталитический метод фракционирования биомассы древесины березы с получением ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа и энтеросорбентов.

2. Определить оптимальные условия гидролиза гемицеллюлоз древесины березы до ксилозы в присутствии растворенного и твердого кислотных катализаторов.

3. Установить влияние природы твердых кислотных катализаторов на их активность в процессе гидролиза целлюлозы березы до глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуrolа.

4. Установить состав и строение продуктов экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы с использованием физико-химических исследований и химических методов анализа.

**Научная новизна.**

Впервые разработан новый экстракционно-каталитический метод фракционирования биомассы древесины березы на востребованные химические продукты из полисахаридов (ксилоза, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфуrol) и энтеросорбенты из лигнина.

Проведена оптимизация основных стадий экстракционно-каталитического фракционирования древесной биомассы: экстракционного выделения ксилана, целлюлозы, лигнина и кислотно-каталитической конверсии полисахаридов до ксилозы, глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуrolа в присутствии твердых кислотных катализаторов.

Установлены состав и строение полученных продуктов с использованием химических и физико-химических методов исследования.

**Практическая значимость.** Полученные результаты по разработке нового метода экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы могут найти применение в производстве востребованных химических продуктов из возобновляемых ресурсов – низкосортной древесины и древесных отходов, что позволит повысить рентабельность лесопромышленных предприятий и снизить загрязнение окружающей среды.

**Методология и методы исследования.** Состав и строение полученных химических веществ установлены физико-химическими (газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, 2D и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопия, гельпроникающая хроматография, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия) исследованиями и химическими методами анализа.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Новый метод экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы с получением ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуола и энтеросорбентов.
2. Влияние природы кислотных катализаторов на выход продуктов гидролиза гемицеллюлоз древесины березы.
3. Влияние природы твердых кислотных катализаторов на конверсию целлюлозы березы до глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуола.
4. Физико-химические и химические исследования состава и строения продуктов экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы.

**Степень достоверности результатов.** Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы экспериментальными данными, полученными в работе с применением современных физико-химических методов (газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии, 2D и  $^{31}\text{P}$

ЯМР-спектроскопии, гелепроникающей хроматографии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии), не противоречат известным положениям физической химии и базируются на воспроизводимых результатах.

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

**Публикации.** Материалы диссертационной работы полностью отражены в публикациях автора. По теме диссертации опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных материалов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

**Апробация работы.** Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: II Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Самара, 2014), VI Всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2014), III Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Нижний Новгород, 2017), XVII Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2023).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 101 странице, содержит 30 рисунков, 14 таблиц. Полный список цитируемой литературы включает 161 источник.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ

### 1.1 Состав и строение древесной биомассы и ее компонентов

Древесная биомасса образуется в результате фотосинтетической деятельности растений. Исходными веществами при биосинтезе растительных тканей являются диоксид углерода и вода. В процессе фотосинтеза образуется кислород. Таким образом, помимо образования биомассы фотосинтетическая деятельность растений обеспечивает стабильность состава атмосферы, условия и возможность существования жизни на Земле. Переработка биомассы в технических целях должна проводиться на научной основе без нарушения экологического равновесия в природе [11].

Древесная биомасса представляет сложный комплекс, состоящий из целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, а также низкомолекулярных компонентов (экстрактивные и минеральные вещества), содержание которых зависит от ботанического вида деревьев (таблица 1).

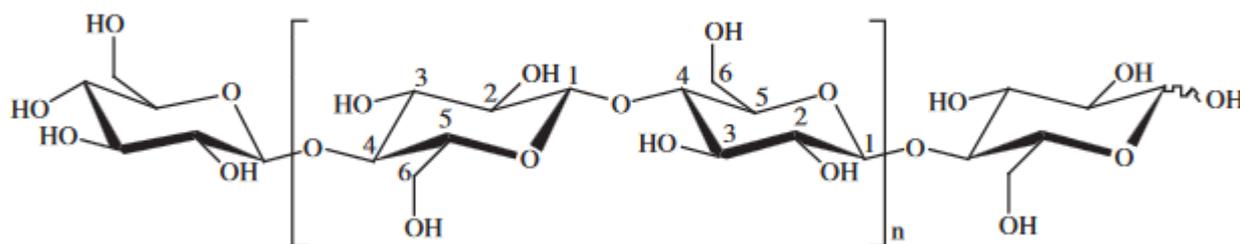
**Таблица 1** - Химический состав древесного сырья

Вид сырья	Содержание компонентов, %			Ссылка
	Гемицеллюлоза	Целлюлоза	Лигнин	
Береза	23	36	22	[12]
Сосна	26	44	26	[13]
Пихта	12	55	25	[14]
Лиственница	26	41	28	[15]
Осина	20	48	18	[16]
Тополь	22	41	24	[17]

Целлюлоза представляет собой линейный полимер, состоящий из остатков D-глюкопиранозы, соединенных между собой в полисахаридные цепи  $\beta(1-4)$ -гликозидными связями. Надмолекулярным звеном целлюлозы являются первичные фибриллы, которые состоят из кристаллических и аморфных зон. Доля кристаллической целлюлозы может достигать 50-90 % в общем составе

этого компонента, которые являются наименее реакционноспособными. Первичные фибриллы объединены водородными связями в микрофибриллы, которые формируют волокна целлюлозы [18].

Макромолекулы целлюлозы построены из элементарных звеньев  $\beta$ -D-ангидроглюкопиранозы, соединенных между собой 1 $\rightarrow$ 4-гликозидными связями. Эмпирическая формула целлюлозы:  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , где  $n$  — степень полимеризации. На рисунке 1 изображена часть молекулы целлюлозы.

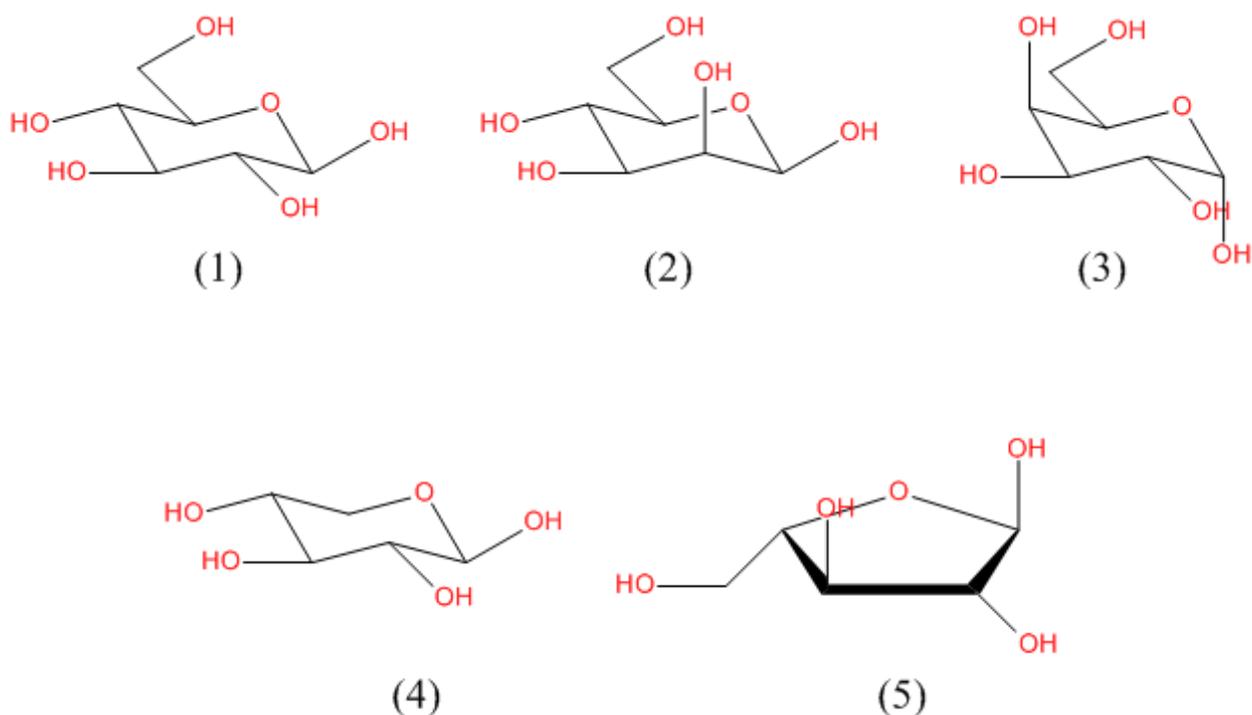


**Рисунок 1** - Фрагмент молекулы целлюлозы

Каждое элементарное звено целлюлозы, за исключением концевых звеньев, содержит три спиртовые гидроксильные группы. На одном конце макромолекулы целлюлозы находится звено, имеющее дополнительную вторичную спиртовую группу у четвертого атома углерода, на другом — звено, имеющее свободный гликозидный (полуацетальный) гидроксил у первого атома углерода. Это звено придает целлюлозе восстанавливающие (редуцирующие) свойства. Степень полимеризации природной древесной целлюлозы находится в пределах от 6000 до 14000 [19, 20].

Гемицеллюлозы являются одним из основных компонентов клеточных стенок древесной биомассы и состоят из разветвленных полисахаридов, построенных в основном из звеньев пентоз (ксилозы, арабинозы) или гексоз (галактозы, глюкозы и маннозы) с более короткими, чем у целлюлозы, цепочками (рисунок 2) [21, 22]. Содержание и структура гемицеллюлоз различаются в зависимости от вида древесной биомассы. Древесина лиственных пород содержит больше гемицеллюлоз, чем древесина хвойных, и

состав гемицеллюлоз у нее различен [21]. Так, лиственные породы содержат больше пентазанов (17-25 % иногда до 30 % и даже выше) и лишь небольшую долю гексазанов (0,5-6 %) и представлены преимущественно ксиланами — в основном 4-О-глюкороксианом, глюкоманнаном. Хвойные породы содержат больше гексазанов (8-20 %), чем пентазанов (5-13 %) и представлены галактоглюкоманнанами, 4-О-метилглюкуроноарабоксианом, арабогалактанами, арабиноглюкуроноксианом.

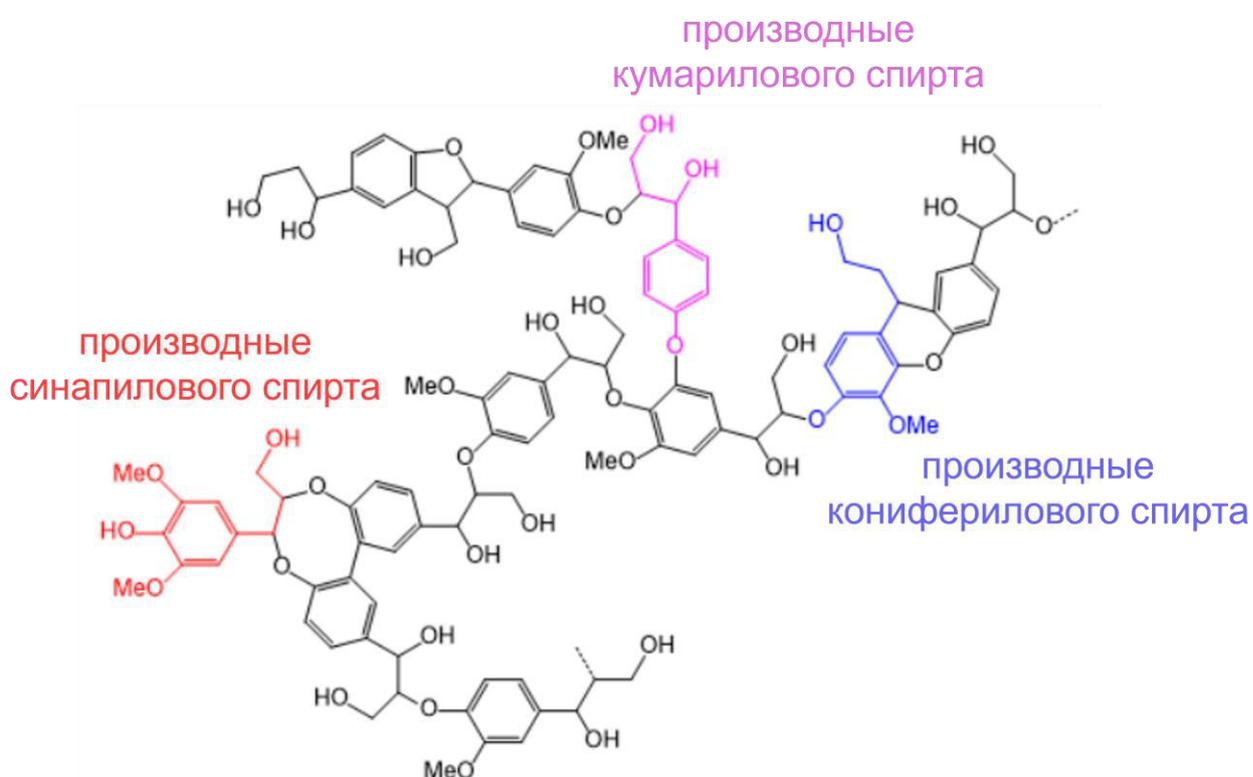


**Рисунок 2** - Структурные компоненты гемицеллюлоз (1 — D-глюкоза, 2 — D-манноза, 3 — D-галактоза, 4 — D-ксилоза, 5 — L-арабиноза)

Лигнин является аморфным ароматическим полимером с разветвленной структурой, состоящей из фенилпропановых структурных единиц, связанных друг с другом посредством эфирных и углерод–углеродных мостиков [23].

Содержание лигнина в древесной биомассе сильно зависит от ботанического вида деревьев. Так, в древесине хвойных пород содержится больше лигнина, чем в древесине лиственных, и между этими лигнинами имеются некоторые структурные различия. Основными структурными

фрагментами лигнина являются производные кониферилового спирта (гваяцильные звенья), производные синапилового спирта (сирингильные звенья) и производные р-кумарилового спирта (р-гидроксифенильные звенья) (рисунок 3). Лигнины хвойных пород более чем на 85 % состоят из структур гваяцильного типа с небольшим количеством структур сирингильного и р-гидроксифенильного типа. Лигнины лиственных пород на 70 % содержат структуры сирингильного типа и небольшое количество гваяцильных компонентов. Около 45-50 % связей в хвойных породах и 60-62 % — в лиственных породах представлены  $\beta$ -O-4-эфирными связями [24].



**Рисунок 3** - Фрагмент молекулы лигнина [25]

## 1.2 Разрабатываемые подходы к переработке древесной биомассы

В настоящее время основным направлением химической переработки древесины является получение целлюлозы [26]. Существующие промышленные технологии производства целлюлозы из древесины основаны на использовании

серо- и хлорсодержащих реагентов, что приводит к загрязнению окружающей среды. Эти технологии также не обеспечивают утилизацию других компонентов древесины — гемицеллюлоз и лигнина.

Основные мировые тенденции развития научных и технологических исследований в области глубокой переработки древесной биомассы связаны с разработкой новых принципов и методов комплексного использования всех ее основных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина и экстрактивных веществ).

Перспективные направления современных исследований в области глубокой переработки древесной биомассы ориентированы на создание эффективных методов окислительно-восстановительной и кислотно-основной трансформации полисахаридов и лигнина древесины с получением ассортимента востребованных продуктов [27]. Состав продуктов фракционирования древесины зависит от химического состава ее биомассы, который может существенно различаться для хвойных и лиственных пород деревьев [28].

Интеграция процессов извлечения гемицеллюлоз с последующим фракционированием лигноцеллюлозы на лигнин и целлюлозу позволяет получать химические продукты с высокой добавленной стоимостью.

Химический метод экстракции гемицеллюлоз хорошо изучен и включает в себя щелочную [29], щелочно-пероксидную [30, 31], щелочно-боратную [32], органосольвентную [33], ионно-жидкостную [34], гидротермальную экстракции [35]. Выделенные гемицеллюлозы могут использоваться как индивидуальные продукты или подвергаться последующим химическим превращениям, например кислотному гидролизу для получения С5, С6 моносахаридов. Удаление гемицеллюлоз из древесной биомассы можно осуществить и кислотным предгидролизом с получением С5 и С6 моносахаридов.

Так, при кислотном гидролизе арабиногалактана получают галактозу и арабинозу [36]. Мономеры D-галактоза и L-арабиноза в настоящее время

востребованы как специальные сахара в фармацевтической и косметической промышленности, медицине [37]. Галактозу используют как питательную среду для поддержания жизнеспособности нервных клеток, в качестве контрастно-диагностического средства при проведении ультразвуковых исследований, в лекарственных препаратах, проявляющих цитотоксические и противовоспалительные свойства [38]. Арабинозу применяют как полупродукт в синтезе витамина В2 и противовирусных препаратов [39].

В гемицеллюлозах древесины сосны содержится достаточно много маннозы [40], имеющей высокую коммерческую привлекательность. Основные способы получения маннозы заключаются в изомеризации других гексоз (D-фруктозы, D-глюкозы) или ее выделении непосредственно из растений [41, 42]. Для получения маннозы обычно применяют кислотный, термический, ферментативный гидролиз пищевого сырья — кофейных зерен, апельсиновой цедры, клюквы, яблок, манго [42]. Изучение возможности получения маннозы из непищевого древесного сырья представляется весьма перспективным, поскольку содержание маннанов в древесине хвойных пород достигает 12 мас. %.

Манноза используется как компонент лекарственных препаратов, в терапии ряда заболеваний, связанных с повышенным уровнем сахара в крови, инфекциями, для бактериологической диагностики, исследования антивирусной активности, производства витаминов. Манноза значительно снижает рецидивы урологических инфекций, не уступая по эффективности антибиотикам нитрофурантоиновой группы [41].

Поскольку лиственные породы деревьев (береза, осина) могут содержать до 30 % пентоз от их общего количества сахаридов, на их основе организовано получение фурфурола и ксилозы.

Из ксилозы можно получить ксилит, который используется в пищевой промышленности, как сахарозаменитель и средство при борьбе с кариесом. Гидрирование ксилозы обычно проводят при температурах 80-130 °С с использованием катализатора Ni Ренея под давлением водорода 40-70 бар [8].

Помимо этого, ксилит используют в промышленном органическом синтезе, а также для получения пластмасс. Путем гидрогенолиза ксилита получают глицерин, этиленгликоль и пропиленгликоль [43].

Фурфурол образуется из пентазанов и полиуронидов [44]. Находит применение во многих отраслях промышленности, таких как производство пластмасс, агрохимикатов, фармацевтика и др. Используется в экстрактивной перегонке бутадиена в производстве синтетического каучука. Традиционным и основным направлением переработки фурфурола является его гидрирование в фурфуроловый спирт и синтез из него различных термостойких смол.

Еще одним перспективным продуктом, получаемым из древесных полисахаридов, является левулиновая кислота [45], которая используется в получении  $\gamma$ -валеролактона, дифеноловой, янтарной кислот, этил/метил левулината и др.[46].

После удаления гемицеллюлоз образовавшийся твердый остаток (лигноцеллюлоза) подвергают делигнификации с получением целлюлозного продукта и лигнина. Возможно, получение целлюлозного продукта путем делигнификации непосредственно исходной древесной биомассы, но при этом происходят потери гемицеллюлозной составляющей.

Одним из перспективных направлений в разработке «зеленых» процессов выделения целлюлозы является окислительная каталитическая делигнификация пероксидом водорода или кислородом в водно-органических или водных средах в присутствии таких катализаторов, как минеральные кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ), неорганические соли и оксиды ( $MnSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $CoCl_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  и др.) [47-49]. При этом производится целлюлозный продукт, из которого затем получают производные целлюлозы, химические волокна, бумагу.

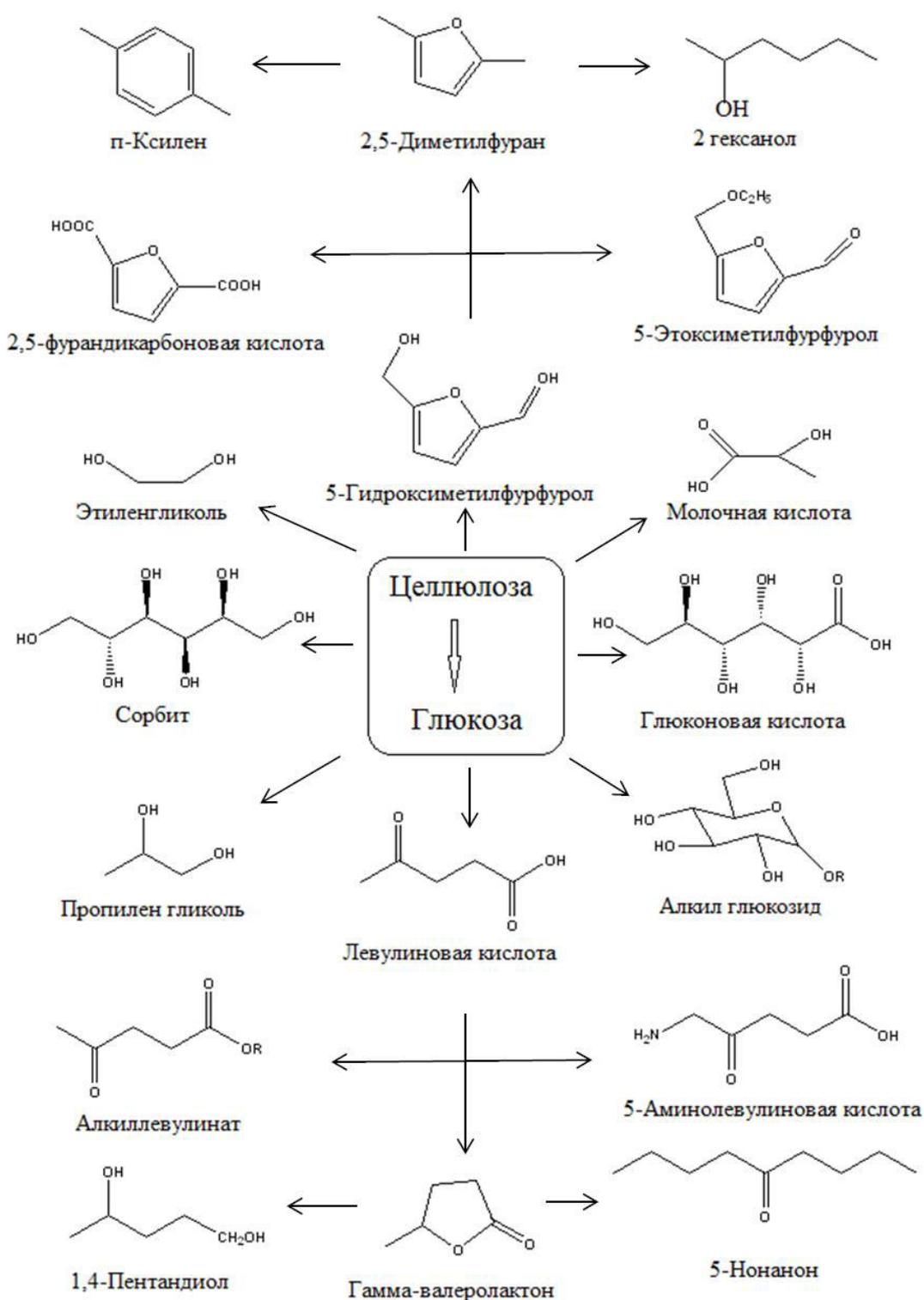
Одним из востребованных целлюлозных продуктов является микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). Она находит широкое применение в медицине, фармацевтической, пищевой, химической, косметической и парфюмерной промышленности, в том числе для тонкослойной хроматографии, в производстве сорбентов и других областях[50].

МКЦ представляет собой чистую целлюлозу с высокой степенью кристалличности (0,63...0,83), высокой плотностью и в то же время с высокой удельной поверхностью. Средняя степень полимеризации (СП) различных МКЦ лежит в интервале 60...350. Кристаллические участки МКЦ устойчивы к действию разбавленных кислот. Даже при продолжительной обработке СП снижается только до определенного значения, называемого предельной степенью полимеризации ( $СП_{пред}$ ).  $СП_{пред}$  зависит от происхождения целлюлозы и предварительной обработки. Значения  $СП_{пред}$  лежат в следующих интервалах: для хлопка и рами — 200-350, древесной целлюлозы — 150-300, вискозных волокон — 15-50 [51].

Каталитическим кислотным гидролизом целлюлозы получают глюкозу, которая представляет собой ключевое соединение, на основе которого может быть получен широкий ассортимент востребованных химических продуктов (рисунок 4), включая биоэтанол, который является альтернативой ископаемым моторным топливам [52-54].

При химической переработке древесины образуется значительное количество отходов лигнина, который до настоящего времени не находит рационального применения и большей частью утилизируется путем сжигания. Однако лигнин является ценным сырьем для получения востребованных ароматических соединений и разнообразных химических продуктов на их основе [55]. Известны различные методы деполимеризации лигнина, основанные на процессах пиролиза, крекинга, гидрогенизации, окисления, терморастворения [55, 56].

Разложение и преобразование лигнина может быть достигнуто с помощью его термохимической обработки в присутствии или отсутствии некоторых растворителей, восстановителей и катализаторов [57].



**Рисунок 4** - Схема трансформации целлюлозы в химические продукты

Деполимеризацию лигнина в органических растворителях обычно проводят при температурах 200-350 °С и повышенном давлении. Низшие спирты (метанол, этанол, изопропанол) являются наиболее эффективными

органическими растворителями [58]. Более предпочтительным растворителем является этанол благодаря своим нетоксичным свойствам и возможности получения из лигноцеллюлозной биомассы.

Катализаторы интенсифицируют процессы термоконверсии лигнина в среде этанола и увеличивают выход жидких продуктов [55, 59]. Нашли широкое применение такие катализаторы, как NaOH, KOH,  $Mg(OH)_2$  и  $Ca(OH)_2$  [60], а также твердые кислоты (высококремнеземные цеолиты или оксиды ряда металлов, нанесенных на кислотные подложки; кислоты Льюиса, включая хлориды, ацетаты и трифлаты металлов) [61-63].

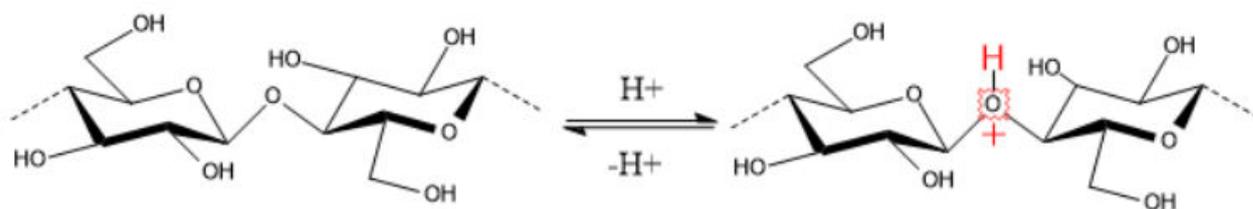
### **1.3 Процессы кислотного гидролиза полисахаридов**

Гидролиз древесных полисахаридов используют для получения индивидуальных моносахаридов (глюкозы, ксилозы, арабинозы, галактозы, маннозы, и др.) а также для удаления гемицеллюлоз из древесной биомассы с целью получения качественных глюкозных гидролизатов для синтеза биоэтанола и реализации комплексной переработки всех компонентов биомассы [52, 64].

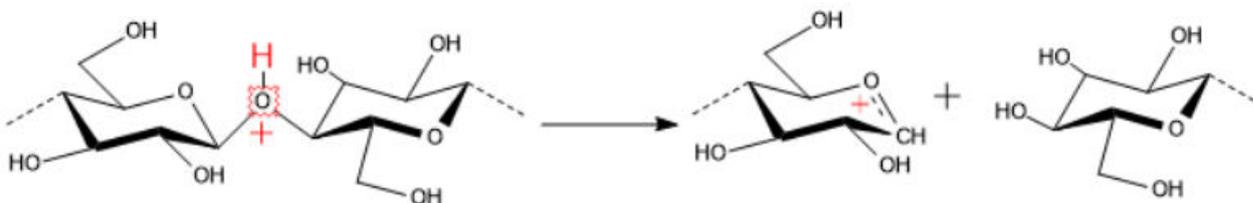
В макромолекулах полисахаридов элементарные звенья, являющиеся по своему строению остатками моносахаридов, соединены между собой гликозидными связями. Поэтому основная цель процесса гидролиза — расщепление именно гликозидных связей, причем эта реакция не должна сопровождаться разрывом каких-либо связей в элементарных звеньях полисахаридов или вторичными превращениями образующихся моносахаридов.

Гидролиз полисахаридов в присутствии кислотных катализаторов осуществляется по следующему ионному механизму [65]:

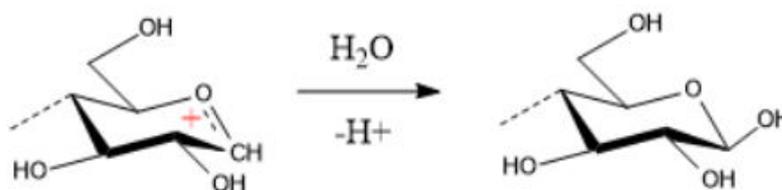
а) протонирование гликозидного кислорода с образованием оксониевого иона:



б) оксониевый ион медленно диссоциирует с образованием гликозил-катиона (наиболее медленная стадия гидролиза):



в) гликозил катион реагирует с водой:



При разрыве всех гликозидных связей в макромолекуле целлюлозы (т. е. при полном гидролизе) образуется глюкоза:



Гидролиз полисахаридов может быть представлен следующей последовательностью реакций [66]: вначале полисахариды гидролизуются в олигосахариды, олигосахариды в моносахариды, а моносахариды в такие

продукты, как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), фурфурол и левулиновую кислоту (рисунок 5).

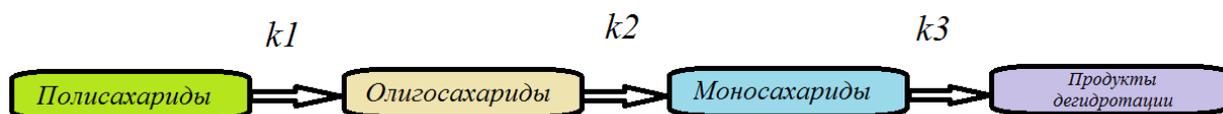


Рисунок 5 - Реакция гидролиза полисахаридов [66]

Реакционная способность эфирной связи зависит от природы полисахарида. Например,  $\alpha$ -аномеры гидролизуются легче, чем  $\beta$ -аномеры, а фуранозы — легче, чем пиранозы. Разветвленные мономеры расщепляются легче, чем скелетные мономеры. Реакционная способность эфирной связи снижается в следующей последовательности: арабинозиды > ксилозиды > галактозиды > маннозиды > глюкозиды. Реакционная способность дисахаридов в присутствии кислотных катализаторов снижается в ряду: сахароза  $\geq$  мальтоза > целлобиоза [66].

Используют следующие каталитические методы гидролиза полисахаридов: гомогенный кислотный гидролиз, ферментативный гидролиз и гидролиз с использованием твердых кислотных катализаторов [9, 53].

В качестве гомогенных катализаторов используют минеральные ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$  и др.) и органические (уксусная, щавелевая, трифторуксусная и др.) кислоты, а также смесь кислот (например,  $HCl$  и  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  и т. д.) [9, 67, 68].

Органические кислоты имеют ряд преимуществ в кислотном гидролизе за счет того, что они являются слабыми кислотами и поэтому обеспечивают селективный гидролиз. Например, использование щавелевой кислоты позволяет достичь селективного удаления арабинозы из арабиноксилана. Трифторуксусная кислота может быть регенерирована путем дистилляции из реакционной смеси. Малеиновая кислота, в отличие от серной кислоты, не приводит к деградации глюкозы в гидролизе целлюлозы. Целлюлозу можно

селективно гидролизовать путем добавления в реактор с горячей водой (260 °С) небольшого количества уксусной кислоты [69].

Преимущество минеральных кислот в гидролизе полисахаридов заключается в том, что они недороги и эффективны в применении. Но, с другой стороны, при этом требуется специальное коррозионностойкое оборудование, особенно при высоком давлении, а также необходима стадия нейтрализации кислоты.

В работе [70] осуществлен подбор условий кислотного гидролиза древесины березы, обеспечивающих максимальное извлечение пентозанов. Гидролиз древесины березы при температуре 60 °С в течение 2-3 ч не позволяет достичь высокой степени извлечения пентозанов (8-10 % от массы а.с.д.) даже при концентрации серной кислоты в растворе 20 %. Повышение концентрации кислоты до 32 % увеличивает выход пентозанов до 20-25 % за такую же продолжительность гидролиза. Аналогичный эффект достигается с ростом температуры гидролиза до 98 °С при концентрации серной кислоты 3 мас. % и продолжительности процесса 2-3 ч.

В работе [71] при получении гидролизатов из древесины березы сначала проводили водную экстракцию древесины в автоклаве при 165 °С, а затем гидролиз 72 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25 °С в течение 2 ч. После этого смесь разбавляли водой до концентрации 40 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и проводили инверсию олигосахаридов при 60 и 80 °С в течение 10 и 60 мин. При этом конверсия древесины достигала 23,7-27,4 мас. %. В составе растворимых продуктов идентифицировано около 4% лигнина, 3 % уроновых кислот и 11,3-20,0 % растворенных моносахаридов, из которых 15,5 % составляет ксилоза.

Полное извлечение ксилозы в процессе обработки березовой древесины перегретым паром при температурах 180-240 °С достигнуто за счет снижения на 15 мас. % выхода целлюлозы [72]. Помимо ксилоолигосахаридов и мономеров ксилозы в водном экстракте обнаружено существенное количество фурфурола и уксусной кислоты.

Необходимо отметить, что определенную часть гемицеллюлоз очень трудно удалить из древесины путем гидролиза. В целлюлозе всегда остаются остаточные гемицеллюлозы, сокристаллизованные с целлюлозой, которые являются трудногидролизуемыми [69].

Таким образом, кислотно-каталитический гидролиз древесины минеральными кислотами дает набор C5 и C6 моносахаридов и различных водорастворимых соединений, образующихся при деполимеризации гемицеллюлоз, аморфной части целлюлозы, реакционноспособной части лигнина, а также вследствие вторичных превращений первичных продуктов гидролиза. Для обеспечения селективной деполимеризации гемицеллюлоз необходимо подобрать оптимальные условия гидролитической конверсии древесины (температура, состав реакционной среды и т. п.), при которых к минимуму сводятся превращения других древесных компонентов.

Анализ литературных данных показывает, что для получения моносахаридов, помимо непосредственного каталитического гидролиза гемицеллюлоз, сокристаллизованных с целлюлозой и лигнином в структуре биомассы, гидролизу целесообразно подвергать уже выделенный ксилан, арабиногалактан и пр. [9].

В статье [68] изучен процесс кислотного гидролиза ксилана при температуре от 70 °С до 90 °С и при значении рН от 0,5 до 3 в присутствии различных кислот (серная, соляная, трифторуксусная, щавелевая). Полная конверсия ксилана была достигнута при рН ниже 2 и температуре 90 °С. Существенное влияние на образование ксилозы оказывают концентрация кислоты и температура гидролиза.

В кислотном гидролизе целлюлозы до глюкозы традиционно используют как разбавленные, так и концентрированные кислоты. Преимущество использования разбавленных кислот заключается в том, что нет необходимости в извлечении кислоты, но при этом требуются более высокие температуры (не менее 180 °С) и давление (около 10 атм.), что способствует деструкции моносахаридов до 5-ГМФ, муравьиной и левулиновой кислот [69].

Как известно, целлюлоза состоит из аморфной и кристаллической частей, причем кристаллическая целлюлоза наиболее устойчива к кислотному гидролизу. Для того чтобы разрушить кристаллическую структуру целлюлозы, увеличить контактируемую поверхность целлюлозы с катализатором и повысить эффективность гидролиза целлюлозы, был разработан ряд вспомогательных методов, таких как: растворение/регенерация целлюлозы, активация в шаровой мельнице, ультразвуковая активация, а также других видов нагрева процесса, например микроволнового излучения.

В процессе растворения/регенерации целлюлозы ионная жидкость используется как растворитель для целлюлозы, а вода или органический растворитель — как антисольвент для регенерации целлюлозы [73]. Когда целлюлоза растворяется в ионной жидкости, такой как [EMIM]Cl, [EMIM]OAc, [BMIM]Cl или [BMIM]OAc, добавление антисольвента, такого как вода, этанол или ацетон, приводит к деструкции водородных связей между целлюлозой и ионной жидкостью, и к получению, так называемой, восстановленной целлюлозы [74-76]. После предобработки, включающей растворение/регенерацию, происходит аморфизация кристаллической структуры целлюлозы [77], что увеличивает ее реакционную способность.

Механоактивация целлюлозы в шаровой мельнице позволяет снизить кристалличность целлюлозы и увеличить выход глюкозы, при ее гидролизе [78, 79].

Ультразвуковая предобработка целлюлозы привлекает особое внимание [80-82]. В работах [83, 84] указано, что ультразвуковая предобработка улучшает растворимость целлюлозы в ионных жидкостях [AMIM]Cl и [EMIM]OAc вследствие разрушения водородных связей целлюлозы, что облегчает проникновение и диффузию ионной жидкости в структуру целлюлозы. В работе [85] показано, что увеличение мощности ультразвука с 20 до 50 ватт уменьшает время растворения целлюлозы в [BMIM]Cl со 147 до 100 минут.

## 1.4 Применение твердых катализаторов в процессах гидролиза полисахаридов

Достоинствами применения твердых катализаторов кислотного типа в процессах конверсии полисахаридов являются, возможность простой регенерации катализаторов путем фильтрования и уменьшение образования гуминовых веществ, что позволяет получать более чистый конечный продукт. Они не обладают коррозионной активностью, в отличие от растворенных кислотных катализаторов.

Твердый катализатор, как правило, представляет собой пористый материал с большой площадью поверхности. Реакция происходит на внешней поверхности катализатора и в его порах.

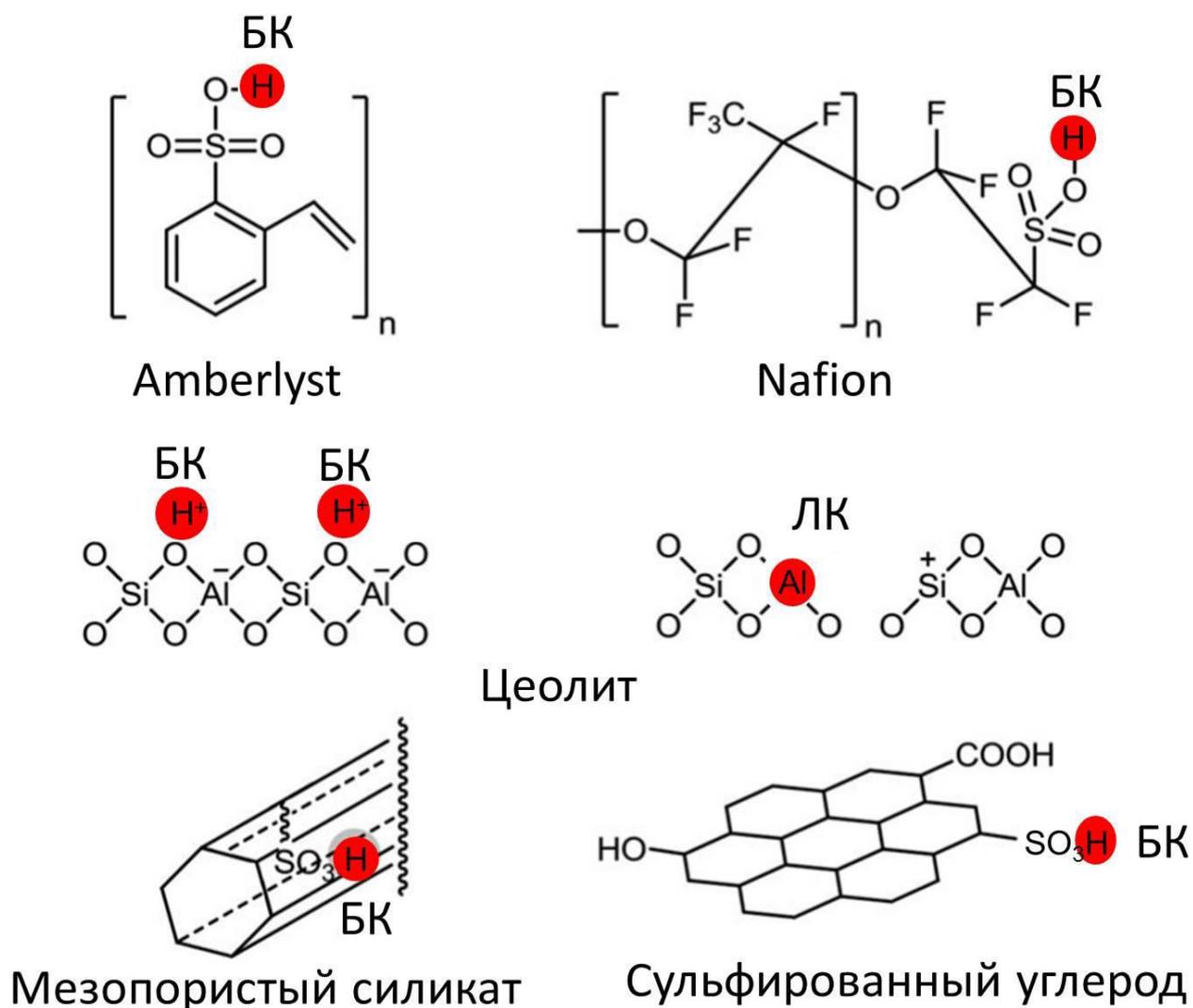
Эффективность действия твердого катализатора определяется тремя факторами: активностью, селективностью и устойчивостью к дезактивации.

Твердые кислотные катализаторы, такие как ионообменные смолы, цеолиты, оксиды металлов, мезопористые силикаты, пористые углеродные материалы и др., способны осуществлять гидролиз древесных полисахаридов до моносахаридов (рисунок 6) [53, 66, 86].

Ионообменные смолы — это органические полимеры, имеющие макросетчатую структуру с высокой поверхностью и высокой ионообменной емкостью. Их кислотность обусловлена наличием сульфоновых ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) групп [66]. Одним из недостатков смол является их низкая температурная стабильность. Например, Amberlyst-15 устойчив при температурах ниже  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , а Amberlyst-35W устойчив до  $160\text{ }^\circ\text{C}$  [66]. Каталитическая активность кислотных смол может быть усилена введением других функциональных групп [53].

Цеолиты представляют уникальный класс кристаллических алюмосиликатов, структура которых формируется тетраэдрами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{AlO}_4$  [87, 88]. Их каталитические свойства в основном обусловлены наличием льюисовских и бренстедовских центров, активность которых регулируется

изменением соотношения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{AlO}_3$  или введением других гетероатомов. Они являются преимущественно кислотно-основными катализаторами.



**Рисунок 6** - Твердые кислотные катализаторы (БК — Бренстедовские кислотные центры; ЛК — Льюисовские кислотные центры) [69].

Мезопористые мезоструктурированные силикаты, такие как SBA-15 или MCM-41, являются весьма привлекательными для катализа благодаря тому, что обладают большой удельной поверхностью (до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и большим объемом пор. Они могут быть модифицированы введением в них  $-\text{SO}_3\text{H}$  или других активных групп [89, 90]. Мезопористые силикатные материалы семейства SBA имеют более толстые стенки и прочную высокоупорядоченную 2D-

гексагональную пористую структуру [91] по сравнению с другими типичными мезопористыми силикатными материалами, например из семейства M41S [92]. Кроме того, материалы SBA достаточно устойчивы при введении других компонентов. Сочетание указанных полезных текстурных свойств упорядоченных мезопористых силикатных материалов с высокой кислотностью внедренных модификаторов значительно улучшает каталитические свойства синтезированных катализаторов в реакциях гидролиза растительных полисахаридов в гидротермальных условиях.

Пористые углеродные материалы могут быть произведены из любого углеродсодержащего сырья путем высокотемпературного пиролиза с физической или химической активацией. В зависимости от условий приготовления углеродные материалы различаются удельной площадью поверхности (от 10-300 м<sup>2</sup>/г для графита до 100-2500 м<sup>2</sup>/г для активированного угля и саж) и распределением пор по размерам (от микропор (< 2 нм), мезопор (>2-50 нм) до макропор (>50 нм)). Катализаторы на основе углеродных носителей более стабильны по сравнению с оксидами металлов и имеют меньшую стоимость по сравнению с катализаторами, содержащими благородные металлы. Анализ литературы указывает на рост числа исследований, направленных на создание эффективных углеродных катализаторов для гидролиза целлюлозы [93-95].

Углеродные кислотнo-модифицированные катализаторы содержат карбоксильные (-COOH) и фенольные (-OH) группы, которые могут обеспечивать адсорбцию целлюлозы посредством образования водородных связей [53].

Наиболее распространенным методом увеличения кислотности углеродных материалов является обработка серной кислотой, позволяющая нанести на поверхность сульфогруппы [95]. Условия обработки углей серной кислотой (температура, время контакта и концентрация серной кислоты) оказывают существенное влияние на свойства полученных катализаторов [93-95].

Обобщенные данные по гидролизу гемицеллюлоз (О-ацетил-галактоглокоманнана, ксилана, арабиногалактана) в присутствии твердых кислотных катализаторов представлены в таблице 2. В приведенных работах использовали различные условия гидролиза гемицеллюлоз: продолжительность реакции может достигать 100 ч, температура процесса — 90-180 °С, загрузка катализатора (катализатор/гемицеллюлозы) — 0,16-13 г/г, а также повышенное давление. В условиях гетерогенно-каталитического гидролиза гемицеллюлоз получают моносахариды с выходом до 85 %. Помимо моносахаридов образуются дисахариды и низкомолекулярные олигосахариды.

Обобщенные данные по использованию твердых катализаторов в процессах гидролиза целлюлозы представлены в таблице 3.

Представленные в таблицах 2 и 3 результаты подчеркивают важность двух основных факторов гетерогенно-каталитического гидролиза полисахаридов. Во-первых, ограничения массопереноса, вызванные большими размерами полисахаридов, требуют наличия крупных пор в катализаторе и выбора подходящих условий эксплуатации, включая более высокую температуру (генерирующую более высокое автогенное давление воды) или дополнительное давление инертного газа для облегчения внутренней диффузии в твердом катализаторе. Во-вторых, решающее значение имеет стабильность катализатора. Очень важными элементами являются количество и сила кислотных центров.

**Таблица 2 - Гидролиз гемицеллюлоз в присутствии твердых катализаторов**

№	Катализатор	Гемицеллюлозы	Целевые продукты	Условия гидролиза	Катализатор/ гемицеллюлозы, г/г	Кислотность катализатора, ммоль <sub>H</sub> <sup>+</sup> *г <sup>-1</sup>	Конверсия, %	Выход целевых продуктов, %	Ссылка				
1	Smorex-101	О-ацетил-галактоглокоманнан	Глюкоза, манноза, галактоза	90 °С, 72 ч	-	-	60	-	[67]				
2	Amberlyst-15	Арабиногалактан	Арабиноза, галактоза	90 °С, 100 ч	-	-	50	-	[96]				
3	Smorex-101			90 °С, 24 ч	-	-	-	85					
4	Amberlyst-15	Арабиногалактан	Арабиноза, галактоза	130 °С, 5 ч,	1	-	-	50					
5	Zr-SBA-15						-	-	55	[97]			
6	Biochar-SO <sub>3</sub> H						Ксилан	Ксилоза	123 °С, 2 ч	13	5,65	80	[98]
7	Amberlyst-15	Ксилан	Ксилоза	180 °С, 2 ч	0,16	2,8	80	-					
8	SBA-15-SO <sub>3</sub> H						95	35	[99]				
9	TiO <sub>2</sub>						250 °С, 5 мин	1	0,16	55-62	12-13	[100]	
10	ZrO <sub>2</sub>						0,23	40-50	7-9				
11	ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub>						0,76	60	12				
12	H-USY-oxalic acid treated						Ксилан	Редуцирующие сахара	140 °С, 7 ч	0,05	-	56	[101]
13	H-USY						Ксилан	170 °С, 3 ч, 50 бар, N <sub>2</sub>	0,5	0,55	53	41	[102]
14	H-beta (Si/Al=19)	Ксилан	Ксилоза, арабиноза	120 °С, 4 ч, 10 бар, Ar	1	-	0,91	43	38				
15	H-modernit						1,18	42	37				
16	Clay K-10						0,42	41	29				
17	Al-MCM-41 (Si/Al=50)						0,14	18	15				
18	Al-SBA-15 (Si/Al=100)						0,08	7	5				
19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						3,74	32	20				
20	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						0,3	28	20				
21	Amberlyst-70						-	-	75	[103]			
22	Amberlyst-35						-	-	80				
23	H-Y	-	-	20									
24	H-ferrieite	-	-	43									
25	H-ZSM5 (Si/Al=50)	-	-	33									

**Таблица 3 - Гидролиз целлюлозы в присутствии твердых катализаторов**

Катализатор	Метод активации	Растворитель	Загрузка катализатора (%) <sup>*</sup>	Концентрация целлюлозы (%)	Температура (°C)	Время (ч)	Выход глюкозы (%) (редуцирующих сахаров (%))	Ссылка
Amberlyst-15	-	[BMIM]Cl	20.0	5.0	130	5	- (25)	[104]
Nafion NR50	-	[BMIM]Cl	50.0	1.0	160	4	16.0	[77]
Nafion-SAC-13	P/P**	H <sub>2</sub> O	47.0	6.7	190	24	9.0	[105]
CP-SO <sub>3</sub> H	-	H <sub>2</sub> O	492.5	10.0	120	10	93	[106]
HNbMoO <sub>6</sub>	-	H <sub>2</sub> O	200.0	2.0	130	12	21-45 (8.5)	[107]
Zn-Ca-Fe	-	H <sub>2</sub> O	45.0	1.0	160	20	29.5	[108]
Zr/P/O	-	H <sub>2</sub> O	100.0	5.0	150	10	5.8	[109]
Zr/P/O	-	H <sub>2</sub> O	100.0	5.0	200	2	21.0	
Si33C66-823-SO <sub>3</sub> H	Ш.М.***	H <sub>2</sub> O	100.0	1.0	150	24	50.4	[110]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H	-	H <sub>2</sub> O	100.0	10.0	150	3	7.0 (30.2)	[90]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SBA-15-SO <sub>3</sub> H	P/P	H <sub>2</sub> O	150.0	6.7	150	3	52.0	[111]
AC-SO <sub>3</sub> H	Ш.М.	H <sub>2</sub> O	111.1	0.9	150	24	40.5	[78]
GO-ene	-	H <sub>2</sub> O	111.1	1.0	150	24	49.9	[112]
GC-SO <sub>3</sub> H	-	[BMIM]Cl	60.0	5.0	110	4	- (72.7)	[113]
SC- SO <sub>3</sub> H	-	[BMIM]Cl	100.0	2.5	120	4	- (71.0)	[114]
AC-N-SO <sub>3</sub> H	Ш.М.	H <sub>2</sub> O	111.1	1.0	150	24	62.6	[93]
CMK-3	Ш.М.	H <sub>2</sub> O	111.1	1.0	150	24	74.5	
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	P/P	H <sub>2</sub> O	111.1	0.3	160	24	36.9	[115]
SA-MMT	-	H <sub>2</sub> O	200.0	3.6	200	4	- (6.9)	[116]
Pa-MMT	-	H <sub>2</sub> O	200.0	3.6	200	4	- (16.9)	
MIL-101-PCP-SO <sub>3</sub> H	Ш.М.	H <sub>2</sub> O	800.0	1.3	120	3	1.4	[117]

\* — отношение загрузки катализатора к молю глюкозной единицы в целлюлозе.

\*\* — растворение/регенерация

\*\*\* — шаровая мельница

## 1.5 Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных показывает, что в последние годы в мире возрастает интерес к использованию возобновляемого растительного сырья в качестве альтернативы нефти и газа при получении разнообразных химических продуктов. Традиционные технологии химической переработки древесины преимущественно используют ее целлюлозную составляющую, а такие ценные компоненты, как гемицеллюлозы и лигнин, остаются в виде отходов. Перспективные направления современных исследований в области комплексной переработки лигноцеллюлозной биомассы ориентированы на создание эффективных методов каталитического фракционирования ее компонентов с получением ассортимента востребованных продуктов. Состав продуктов фракционирования древесины зависит от химического состава биомассы, который может существенно различаться для хвойных и лиственных пород деревьев.

Актуальной задачей является разработка новых процессов комплексной переработки всех основных компонентов древесной биомассы в востребованные химические продукты.

Некоторые из известных методов фракционирования древесной биомассы включают процессы гидролиза полисахаридов. Традиционно в качестве катализаторов гидролиза древесных полисахаридов используют минеральные кислоты, такие как  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HF$ . Технологические проблемы их использования связаны с их коррозионной активностью и трудностями выделения целевых продуктов и катализатора из реакционной среды. Применение твердых кислотных катализаторов вместо растворов кислот позволяет решить задачу отделения продуктов и катализатора, а также обеспечить экологическую безопасность процесса.

Хотя известные методы каталитического фракционирования биомассы позволяют получить многие востребованные химические продукты, их

ассортимент можно значительно расширить при использовании интеграции экстракционных и каталитических процессов.

## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Используемые материалы и реактивы

В качестве исходного сырья использовали древесные опилки (фракция 1-5 мм) березы повислой (*Betula pendula*), произрастающей в Красноярском крае. Содержание основных компонентов древесины березы (мас.%): целлюлоза — 47,3; гемицеллюлозы — 28,5; лигнин — 19,0; экстрактивные вещества — 4,9; зола — 0,3.

В качестве твердых кислотных катализаторов гидролиза древесных полисахаридов использовали модифицированные SBA-15 и Сибунит-4, Amberlyst 15 (Acros organics), Nafion<sup>®</sup> N551PW (Aldrich), кислотные бинарные оксиды  $V_2O_5-Al_2O_3$ ,

Исходный мезоструктурированный SBA-15 представляет собой пространственно упорядоченный силикатный материал [118] с регулируемым размером гексагональных пор в интервале 6-8 нм.

Кислотное модифицирование мезопористого SBA-15 включало прививку 3-меркаптопропилтриметоксисилана ( $C_6H_{16}O_3SSi$  Aldrich, Cat.: 17617) с последующим окислением меркаптогрупп до сульфоновых с использованием 30%-го раствора пероксида водорода [119-121].

Общее содержание серы в составе модифицированных образцов SBA-15 определяли на термическом анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США). Вес образцов составлял около 5 мг, температурный интервал съемки — 40-900 °С, скорость нагрева — 20 °С/мин.

Сибунит — пористый графитоподобный материал, композит из сажи и пиролизической модификации углерода. Гранулы сибунита имеют сферическую форму и фракционный состав 0,5-3,0 мм [122]. Размолом получали порошок Сибунита с размером частиц 0,2-0,5 мм.

Модифицирование мезопористого графитоподобного углеродного материала осуществляли, окисляя Сибунит смесью 20 об. %  $O_2$  в  $N_2$  в присутствии паров воды при 450 °С в течение 4 ч; 0,54 М раствором гипохлорита натрия в течение 20 минут при комнатной температуре; 6,5 М раствором азотной кислоты при 110 °С [123]. Образцы, окисленные гипохлоритом натрия и азотной кислотой, многократно промывали водой до pH 5 и сушили 24 ч при 160 °С.

Информация о количестве и природе функциональных групп на поверхности модифицированных Сибунитов была получена методом кислотно-основного титрования основаниями различной силы. Обнаружено, что суммарная удельная концентрация кислотных групп (карбоксильных, лактонных, фенольных, карбонильных) на поверхности углеродных материалов уменьшается в следующем ряду: Сибунит, модифицированный  $HNO_3$  (0,77 ммоль/г) > Сибунит, модифицированный  $NaOCl$  (0,42 ммоль/г) > Сибунит, модифицированный  $O_2$  в  $N_2$  в присутствии паров воды (0,36 ммоль/г) > Сибунит исходный (0,10 ммоль/г).

Текстурные свойства модифицированных образцов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции  $N_2$  на установке ASAP-2020 (Micromeritics, США) при  $T=77$  К в интервале относительных давлений ( $P/P_0$ ) 0,06–0,99 с шагом 0,015. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели BET в интервале  $P/P_0$  0,06–0,25, внутренний объем пор — по методу «SinglePoint BET», а распределение пор по размерам получали по уравнению изотермы ВДН. Ширину пор определяли как  $4V/S_{BET}$  (таблица 4).

Amberlyst-15 dry представляет собой макропористую ионообменную смолу на основе сополимера стирола и дивинилбензола. Частицы Amberlyst-15 имеют форму сфер с размером 0,45–0,60 мм.

Nafion<sup>®</sup> N551PW (Aldrich) является ионообменной полимерной мембраной, усиленной политетрафторэтиленовым волокном толщиной 0,005 дюйма.

**Таблица 4 - Текстуальные характеристики катализаторов**

Исходный и модифицированный материал	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	<d> <sub>пор</sub> , нм
Исходный Сибунит	349	0,45	5,1
Сибунит, модифицированный O <sub>2</sub> в присутствии паров воды	348	0,44	5,1
Сибунит, модифицированный NaOCl	268	0,37	5,5
Сибунит, модифицированный HNO <sub>3</sub>	333	0,42	5,0
Исходный SBA-15	595	0,77	6,2
SBA-15 с -SO <sub>3</sub> H группами	495	0,59	4,7
Nafion NR 50*	0.02	-	-
Amberlyst 15 dry*	45	0,31	40

\* — коммерческий образец

Кислотные бинарные оксиды В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>-Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub> были предоставлены Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН г. Омск. Характеристики представлены в таблице 5.

**Таблица 5 - Состав, текстурные и кислотные свойства бинарных оксидов В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>-Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub> [124]**

Катализатор	Состав, мас. %	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	<d> <sub>пор</sub> , нм	C <sub>acid-sites</sub> , ммоль/г
В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> -Аl <sub>2</sub> О <sub>3</sub>	В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> 18,8; Аl <sub>2</sub> О <sub>3</sub> 81,2	238,0	0,51	6,4	0,58

Кроме того, в работе были использованы следующие реактивы:

- 1) Серная кислота — хч. ГОСТ 4204-77;
- 2) Этилацетат — ч. ГОСТ 8981-78;
- 3) Ацетонитрил — cas № 75-05-8 (Biochem);
- 4) Уксусная кислота — хч. ГОСТ 61-75;
- 5) Перекись водорода — мед. ГОСТ 177-78;
- 6) Гексаметилдисилазан — осч. ТУ 2637-034-44493179-99;
- 7) Хлортриметилсилан — cas: 75-77-4 (Acrosorganic);
- 8) Фурфурол (Sigma-Aldrich, США);
- 9) Левулиновая кислота (Sigma-Aldrich, США);

- 10) D-глюкоза (Sigma-Aldrich);
- 11) D-ксилоза (Panreac);
- 12) D-манноза (Panreac);
- 13) L-арабиноза (Panreac);
- 14) D-галактоза (AcrosOrganics);
- 15) D-сорбит (Panreac);
- 16) Пиридин — чда. ГОСТ 13647-78;
- 17) Толуол — чда. ГОСТ 5789-78;
- 18) Гексан — х.ч. ТУ 2631-158-44493179-13;
- 19) Этиловый спирт — ГОСТ 18300-72;
- 20) Натрия гидрокарбонат — пищевой кондиции.
- 21) Фурфурол (Sigma-Aldrich);
- 22) 5-гидроксиметил-2-фуральдегид (Sigma-Aldrich);
- 23) Левулиновая кислота (Sigma-Aldrich)

## **2.2 Методики фракционирования биомассы древесины березы на ценные химические продукты**

### **2.2.1 Каталитический гидролиз гемицеллюлоз**

Навеску воздушно-сухой древесины березы в количестве 10 г помещали в трехгорлую круглодонную колбу из термостойкого стекла объемом 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром. Затем приливали 80 мл водного раствора 1–4 мас. %  $H_2SO_4$ . Гидролиз проводили при атмосферном давлении, температуре 100 °С, в течение 1–5 ч, при интенсивности перемешивания 14 об/с. По истечении заданного времени полученный гидролизат остужали до комнатной температуры, отфильтровывали на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом, переливали в бюкс, закрывали притертой крышкой и анализировали на газовом хроматографе VARIAN-450. Негидролизированный древесный остаток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и

высушивали в сушильном шкафу при температуре 103 °С. Конверсию древесины определяли весовым методом с точностью  $\pm 2-3 \%$ .

Определение химического состава в твердых остатках гидролизованных образцов древесины березы проводили по стандартным методикам [125]. Содержание целлюлозы в древесине определяли методом Кюршнера. Содержание лигнина определяли гидролизом образца серной кислоты (72 мас.%) при 20 °С в течение 2,5 ч, с последующим разбавлением раствора водой и кипячением в течение 1 ч. Содержание гемицеллюлоз определяли гидролизом образца древесины 2 мас.% HCl при 100 °С в течение 3 ч, с последующим определением моносахаридов газохроматографическим методом. Экстрактивные вещества определяли экстракцией древесины спиртобензольной смесью (1:3) в аппарате Сокслета в течение 8 ч. Зола определяли гравиметрическим методом, сжигая навеску древесины в муфельной печи при 550 °С в течение 3 часов.

### **2.3.2 Экстракционное выделение ксилана**

Ксилан выделяли щелочной экстракцией по методике, описанной в работе [126]. Предварительно опилки древесины березы обрабатывали кипящей водно-этанольной смесью (50:50) с обратным холодильником в течение часа (гидромодуль 40) для удаления жиро-восковых веществ. Обработанные опилки отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили до воздушно-сухого состояния при 60 °С в течение 24 ч. Затем проводили экстракцию ксилана 4 % водным раствором NaOH при комнатной температуре, гидромодуле 40, в течение 6 ч, при постоянном перемешивании. Раствор отделяли от осадка фильтрованием, осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученную лигноцеллюлозную массу сушили при 60 °С в течение 24 ч до воздушно-сухого состояния.

Раствор нейтрализовали уксусной кислотой и осаждали ксилан 96 % этанолом. Раствор с осадком ксилана выдерживали при температуре 5 °С в течение 24 ч, затем декантировали и снова выдерживали в этаноле в течение 24 ч. Ксилан отделяли от раствора центрифугированием при 8000 об/мин в течение 8 минут в центрифуге OHAUS Frontier 5816, выдерживали при температуре -18 °С в течение 24 ч и сушили в лиофильной сушке «Иней-6» до постоянной массы.

### **2.3.3 Экстракционное выделение целлюлозы и этаноллигнина**

Выделение этаноллигнина из древесины березы, не содержащей гемицеллюлоз, проводили в реакторе автоклавного типа ChemRe SYStem R-201 (Корея) по методике, аналогичной [127]. К навеске лигноцеллюлозного образца (10 г) приливали 100 мл 60 % этанола и загружали полученную смесь в стальной реактор объемом 300 мл. Автоклав герметизировали, троекратно продували аргоном, нагревали до заданной температуры. После выдержки необходимого времени реактор охлаждали до комнатной температуры, отделяли твердый целлюлозный продукт фильтрованием на фильтре белая лента и промывали 60 % этанолом до обесцвечивания промывного раствора. Полученный осадок целлюлозы сушили при температуре 105 °С до постоянной массы.

Фильтрат соединяли с промывными водами и охлаждали в холодильнике до 13 °С. Этаноллигнин осаждали из раствора 5-кратным разбавлением дистиллированной водой (4 °С) и оставляли на 24 ч в холодильнике. Этаноллигнин отделяли от раствора центрифугированием при 8000 об/мин в течение 8 мин, выдерживали при температуре -18 °С в течение 24 ч и доводили до постоянной массы в лиофильной сушке.

### **2.2.4 Каталитический гидролиз ксилана**

Гидролиз ксилана, полученного щелочной экстракцией древесины березы (4 % NaOH, гидромодуль 10, 25 °С, 6 ч), проводили при температурах 100-

150 °С во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат. В качестве катализаторов использовали 1 %  $H_2SO_4$  и твердый кислотный катализатор Amberlyst-15. Скорость вращения автоклава составляла 11 об/мин. Ксилан (0,075 г) помещали в пробирку и приливали 15 мл 1 %  $H_2SO_4$ . Продолжительность гидролиза варьировали от 1 до 12 часов. При использовании твердого катализатора смесь ксилана (0,075 г) и катализатора (0,075 г) помещали в пробирку и заливали 15 мл дистиллированной воды. Продолжительность гидролиза варьировалась, так же, как и в случае с растворенным катализатором.

По истечении заданного времени пробирку охлаждали и гидролизат фильтровали на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом. Твердый катализатор промывали водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С, а гидролизат анализировали на содержание ксилозы и фурфурола с использованием газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографиями.

## **2.2.5 Каталитический гидролиз целлюлозы**

### **Гидролиз целлюлозы до глюкозы**

Предварительную активацию целлюлозы проводили в планетарной мельнице АГО-2 при ускорении 60g в течение 30 мин. Гидролиз активированной целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализаторов осуществляли при температуре 150 °С во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат.

Гидролиз целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализаторов осуществляли в интервале времени 6-12 ч. Смесь целлюлозы (0,45 г) и твердого катализатора (0,45 г) помещали в пробирку и заливали дистиллированной водой (11 мл). По истечении заданного времени пробирку охлаждали и

полученный гидролизат отделяли от твердого остатка (непрогидролизованная целлюлоза и катализатор) на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом. Твердый остаток промывали водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103 °С. Конверсию целлюлозы определяли весовым методом с точностью  $\pm 2-3 \%$ .

Гидролизаты анализировали на содержание моносахаридов и примесей методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографиями.

### **Кислотно-каталитическая конверсия целлюлозы до глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуrolа**

Воздушно-сухую целлюлозу или смесь с катализатором (10 % по массе) предварительно механоактивировали в планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 минут. Гидролиз проводили в 100 мл автоклаве Hastelloy C-276 (Autoclave Engineers, USA), при перемешивании 1000 об/мин.

В реактор загружали 1 г целлюлозы или ее смесь с катализатором, добавляли дистиллированной воды (отношение вода:твердое 50:1). Продолжительность процесса варьировали от 1 до 7 ч при температуре 180 °С, от 0,25 до 3 ч при 215 °С. После завершения процесса гидролиза все продукты были полностью собраны. Конверсия целлюлозы была рассчитана как разница между начальной массой твердого вещества минус конечная масса твердого вещества после процесса гидролиза. Жидкая часть продуктов была проанализирована на содержание олигосахаридов, глюкозы, 5-ГМФ, фурфурола и левулиновой кислоты методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографиями.

В экспериментах рециклинга 1 г целлюлозы и 0,15 г катализатора загружали в реактор (отношение вода:твердое 50:1) и проводили процесс гидролиза в течение 5 ч при температуре 180 °С. После охлаждали, промывали катализатор горячей дистиллированной водой, декантировали и сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Далее отмытый катализатор использовали повторно.

Выход продуктов  $x$  (%) был рассчитан по уравнению:

$$Y_x = 100 \% * C_x * V_w / m_{cell}, \quad (1)$$

где  $C_x$  — концентрация продуктов после реакции гидролиза (г/л),  $V_w$  — объем воды в реакторе (л),  $m_{cell}$  — начальная загрузка целлюлозы (г).

### **2.2.6 Получение энтеросорбентов из этанолигнина**

Энтеросорбенты получали обработкой этанолигнина (10 г) 0,4 % раствором  $\text{NaHCO}_3$  при комнатной температуре либо водой при  $95\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин при гидромодуле 20. После обработки твердый осадок отделяли от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера с бумажным фильтром «синяя лента», затем подвергали очистке от низкомолекулярных веществ с использованием целлофановых диализных мешков марки MF-505-46 MFPI (США) с размером пор 0,1 мкм. Диализ проводили в течение 8 часов, при периодической замене воды в диализном мешке. Затем этанолигнин отделяли от раствора центрифугированием при 8000 об/мин в течение 8 мин, выдерживали при температуре  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч и доводили до постоянной массы в лиофильной сушке.

### **2.3 Методы анализа продуктов переработки древесной биомассы и ее компонентов**

Регистрацию ИК-спектров в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (фирма Bruker, Германия). Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 4 мг образца в матрице бромистого калия.

ЯМР-спектры регистрировали при 25 °С с использованием спектрометра Bruker AVANCE III 600 MHz. 2D ЯМР-спектр ксилана, растворенного в диметилсульфоксид-d<sub>6</sub>, был снят на 128 срезах по 32 сканирования с релаксационной задержкой 15 сек с применением варианта метода с редактированием (hsqcedgp). Для получения <sup>31</sup>P-ЯМР-спектров этанолигнина образец (0,01 г) растворяли в смеси дейтерированных растворителей диметилформамид/пиридин (1:1 v/v). В качестве внутреннего стандарта использовали циклогексанол. Для фосфорилирования образца лигнина использовали 2-хлоро-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфалан в количестве 0,1 г. Также к смеси добавляли дейтерированный хлороформ.

Рентгенограммы твердых образцов получали на дифрактометре PANalytical X'Pert Pro с излучением CuK $\alpha$  ( $\lambda=0,154$  нм). Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов 2 $\theta$  от 10 до 50° с шагом 0,01° в кювете диаметром 2,5 см.

Изучение морфологии поверхности твердых образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа TM-1000 (Hitachi, Япония), оснащенного приставкой энергодисперсионного анализатора SwiftED3000 (Oxford Instruments Analytical Ltd), с ускоряющим напряжением 15 кV, разрешением 30 мкм.

Текстурные характеристики образцов определяли из изотерм адсорбции и десорбции азота, измеренных при -196 °С в диапазоне относительных давлений P/P<sub>0</sub> от 0,005 до 0,995 с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics, США). Перед измерением образцы предварительно дегазировали при температуре 80 °С под вакуумом в течение 24 ч. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, определенную методом Брунауэра–Эммет–Теллера (S<sub>БЕТ</sub>), исходя из адсорбционной ветви изотермы, и суммарный объем пор (V<sub>общ.</sub>), рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении P/P<sub>0</sub>  $\geq$  0,995.

Определение адсорбционной способности образцов энтеросорбентов по йоду проводили согласно ГОСТу 6217–74, по метиленовому синему — фотометрическим методом по ГОСТу 4453–74 и по желатину — колориметрическим методом, используя биуретовый реактив по методике [128].

Индивидуальный состав и содержание моносахаридов в гидролизатах исследовали с использованием газового хроматографа VARIAN-450 GC с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке VF-624ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Условия хроматографирования: газ носитель — гелий; температура инжектора — 250 °С; начальная температура колонки — 50 °С (5 мин), подъем температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин, изотерма при 180 °С в течение 37 мин. Температура детектора — 280 °С. Далее подъем температуры до 250 °С со скоростью 10 °С/мин и выдержка при данной температуре 30 мин.

Проба гидролизата подвергалась дериватизации с образованием триметилсилильных производных. В круглодонную колбу емкостью 15 см<sup>3</sup> вносили пробу нейтрализованного гидролизата, содержащего около 10 мг сахаров и 4 мг сорбита (раствор сорбита готовили ранее: 1,0000 г сорбита в 25 мл дистиллированной воды). Полученный раствор упаривали досуха при температуре 40-42 °С. Для удаления следов воды к упаренной пробе дважды добавляли по 1 мл спиртотолуольной смеси (4:1), которую также удаляли упариванием. К сухому остатку прибавляли 1 мл свежеперегнанного сухого пиридина. Если анализируемая проба плохо растворялась, колбу нагревали на водяной бане при температуре 75-85 °С в течение 2-3 мин. Для установления устойчивого равновесия между таутомерными формами моносахаридов раствор пробы упаренного гидролизата в пиридине выдерживали в течение 12-20 ч. Затем к раствору добавляли 0,3 мл гексаметилдисилазана и 0,15 мл триметилхлорсилана. Колбу закрывали пробкой, энергично встряхивали 30 сек и при комнатной температуре выдерживали реакционную смесь в течение 10

мин. При добавлении триметилхлорсилана раствор мутнел из-за выпадения в осадок хлористого аммония. Пиридин упаривали из реакционной смеси при помощи водоструйного насоса при температуре 40 °С. Затем в колбу вносили 1 мл н-гексана, отфильтровывали полученный раствор через конусообразную стеклянную воронку с бумажным фильтром и подвергали хроматографированию [129]. Полученная хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаридов. Рассчитывали отношение площадей каждого характеристического пика моносахарида к площади пика внутреннего стандарта ( $S_i/S_{ст}$ ). По этим соотношениям с помощью градуировочного графика находили массу каждого моносахарида в пробе гидролизата.

Стандартами для анализов полученных растворов моносахаридов являлись D-глюкоза (Sigma-Aldrich), D-ксилоза (Panreac), D-манноза (Panreac), L-арабиноза (Panreac), D-галактоза (AcrosOrganics), D-сорбит (Panreac).

Определение количественного содержания примесей фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и 4-оксопентановой (левулиновой) кислоты в гидролизатах проводили методом ВЭЖХ с использованием жидкостного микроколоночного хроматографа «Милихром А-02» (ЗАО Институт хроматографии «Эконова», г. Новосибирск) со спектрофотометрическим сканирующим детектором УФ-диапазона (190-360 нм). Использовали колонку из нержавеющей стали (2,0 Ч 75 мм), упакованную силикагелем ProntoSIL-120-5-C18 AQ с размером зерна 5,0 мкм. Температура колонки — 35,0±0,3 °С. Подвижная фаза: ацетонитрил (НПК «Криохром», г. Санкт-Петербург, сорт 0) — деионизированная вода в соотношении 3:97, скорость потока — 100 мкл/мин. Дозируемый объем раствора исследуемого вещества — 4 мкл.

Концентрация (мг/мл) фурфурола, 5-ГМФ и левулиновой кислоты в пробе, введенной в хроматограф, рассчитывалась автоматически программой сбора и обработки хроматографической информации «Мультихром-СПЕКТР»®.

Стандартами для анализов полученных растворов являлись фурфурол (Sigma-Aldrich, США), 5-гидроксиметил-2-фуральдегид (Sigma-Aldrich, США), леволиновая кислота (Sigma-Aldrich, США).

Средневесовую молекулярную массу, среднечисловую молекулярную массу и полидисперсность образцов этаноллигнина определяли с помощью метода гель-проникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром, вискозиметром и светорассеянием. Хроматографирование проводили на колонке PLgel Mixed-E. Подвижная фаза — тетрагидрофуран, стабилизированный 250 ppm бутилгидрокситолуолом. Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США). Скорость подачи элюента — 1 мл/мин, объем вводимой пробы — 100 мкл. Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

## Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Схема экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы

Береза относится к наиболее распространенным видам лиственных деревьев в России. Особенностью химического состава ее биомассы является высокое содержание гемицеллюлоз (до 30 мас. %), преимущественно состоящих из ксилана.

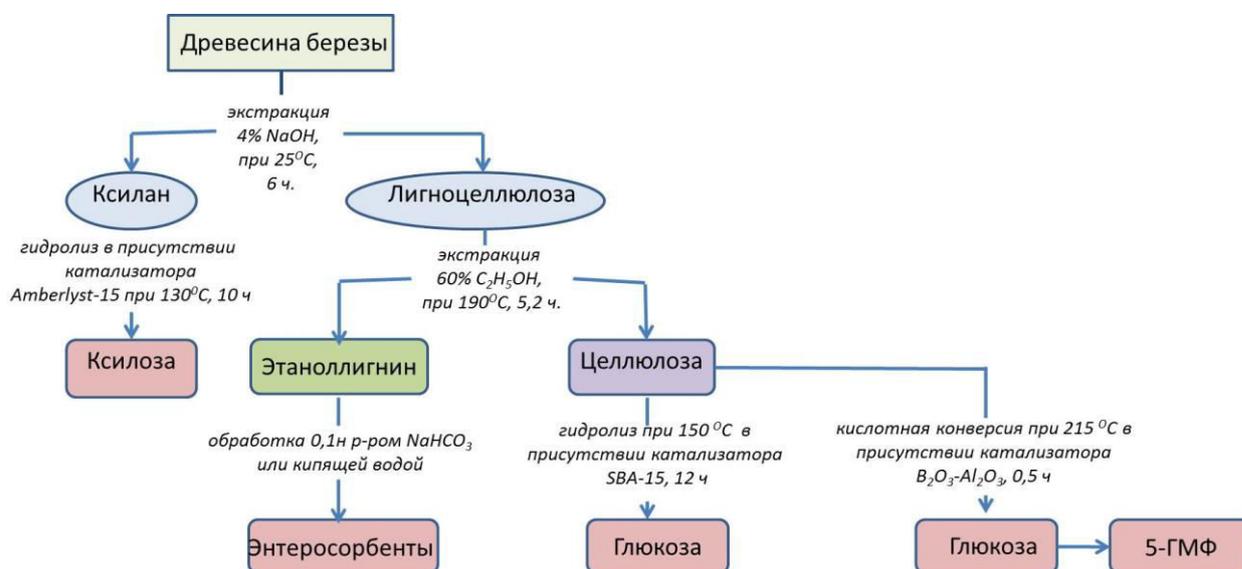
Применяются различные методы извлечения гемицеллюлоз из растительной биомассы [130-133]. Одним из наиболее эффективных методов выделения ксилана из растительного сырья является щелочная экстракция. Щелочь может разрушать водородные связи между целлюлозой и гемицеллюлозами, а также сложноэфирные связи между гемицеллюлозой и лигнином, сохраняя структуру ксилана. Ксилан используется для получения ксилозы, ксилита и других многоатомных спиртов, органических кислот, кормовых дрожжей и других востребованных продуктов [134].

Перспективным методом фракционирования древесной биомассы на целлюлозу и лигнин является высокотемпературная экстракция водно-органическими и органическими растворителями (этанолом, метанолом, этиленгликолем, глицерином, уксусной и муравьиной кислотами) [135].

Органосольвентные лигнины отличаются от технических отсутствием серы, относительно небольшой молекулярной массой и более узким молекулярно-массовым распределением [135, 136]. Одним из перспективных направлений их использования является получение энтеросорбентов — препаратов с сорбционно-детоксикационными свойствами. Повышенное содержание гидроксильных, фенольных и карбоксильных групп в

органосольвентных лигнинах обуславливает их эффективное взаимодействие с функциональными группами различных по природе токсинов [128].

В настоящей работе предложено фракционирование биомассы древесины березы на ксилан, ксилозу, целлюлозу, глюкозу, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) и энтеросорбенты путем интеграции экстракционных и каталитических процессов. Разработанная схема фракционирования включает следующие стадии (рисунок 7): экстракционное извлечение ксилана 4 % NaOH при 25 °С, гидролиз ксилана в ксилозу при 130 °С в присутствии твердого кислотного катализатора Amberlyst-15, фракционирование лигноцеллюлозы березы на целлюлозу и этаноллигнин при 190 °С в водно-этанольной среде, кислотная конверсия целлюлозы в глюкозу в присутствии твердого кислотного катализатора SBA-15 при температуре 150 °С или в смесь глюкозы и 5-ГМФ в присутствии твердого кислотного катализатора  $V_2O_5-Al_2O_3$  при температуре 215 °С и получение энтеросорбентов обработкой этаноллигнина 0,4 %  $NaHCO_3$  при 25 °С или водой при 95 °С [137-140].



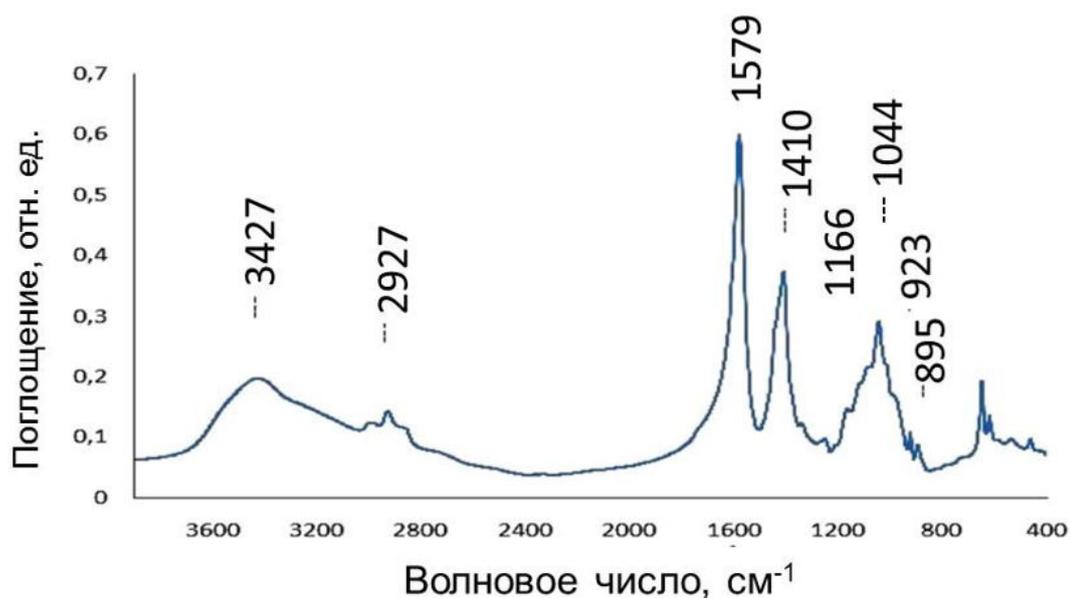
**Рисунок 7** - Схема фракционирования биомассы древесины березы на востребованные продукты с использованием экстракционных и каталитических процессов

В дальнейшем приведены и обсуждены результаты исследований по оптимизации отдельных стадий экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы на востребованные химические вещества, определению состава и строения полученных продуктов с использованием физико-химических и химических методов анализа.

### **3.2 Выделение ксилана щелочной экстракцией древесины березы**

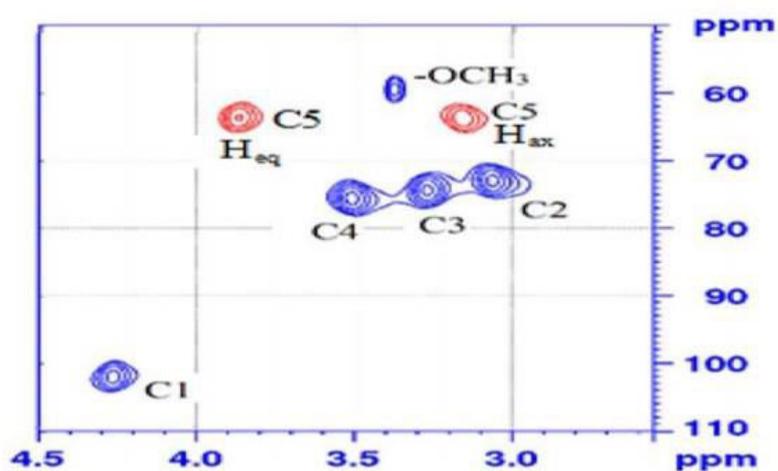
Путем экстракции древесины березы 4 % раствором щелочи и дальнейшего осаждения этанолом получен ксилан с выходом 23,0 % от массы абсолютно сухой древесины (80,7 % от массы гемицеллюлоз в древесине) и лигноцеллюлозный продукт с выходом 67,5 % от массы абсолютно сухой древесины. Выделенный ксилан был охарактеризован методами ИК-спектроскопией, 2D ЯМР-спектроскопией и РФА.

ИК-спектр полученного ксилана (рисунок 8) аналогичен спектру коммерческого ксилана древесины березы, приведенному в работе [141]. В нем преобладают валентные и деформационные колебания гликозидной связи С-О-С при  $1044\text{ см}^{-1}$  и типичные полосы поглощения С-С, С-О и С-ОН связей при  $1166$ ,  $923$  и  $895\text{ см}^{-1}$  соответственно. Полоса поглощения при  $3427\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям О-Н групп ксилана, вовлеченных в водородные связи, а полоса при  $2927\text{ см}^{-1}$  относится к С-Н-валентным колебаниям. Полосы при  $1579$  и  $1410\text{ см}^{-1}$  принадлежат симметричным колебаниям -СОО группы глюкуроновой кислоты.



**Рисунок 8** - ИК-спектр ксилана, выделенного из древесины березы

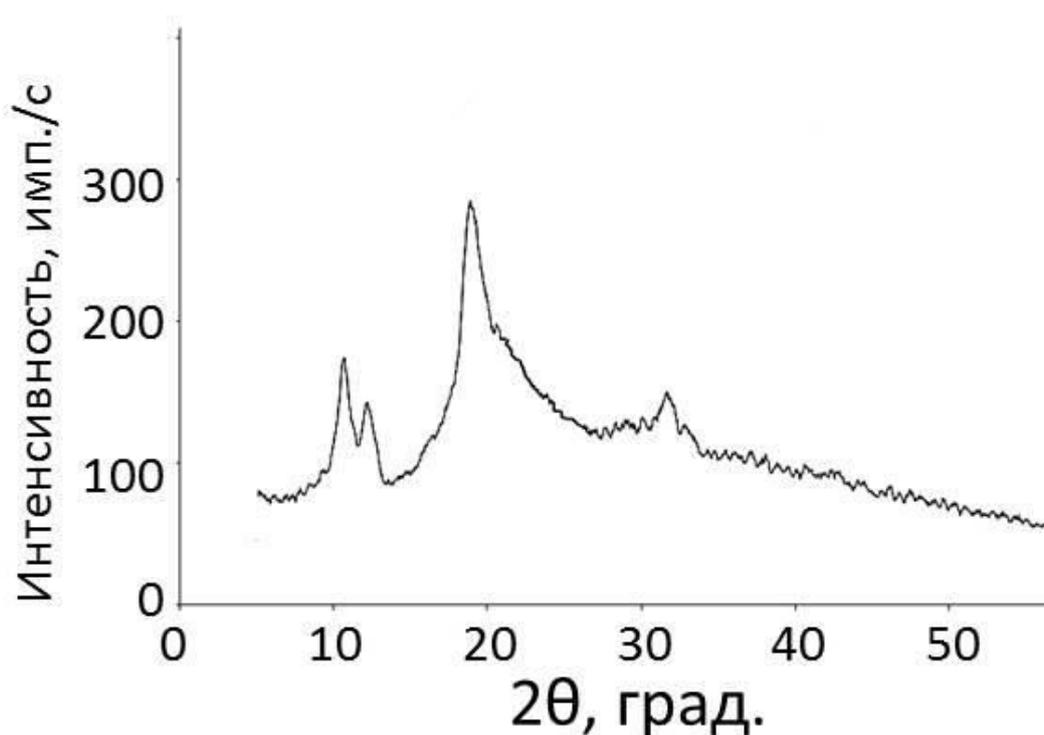
2D ЯМР-спектр ксилана древесины березы (рисунок 9) содержит характерные для (1→4)-β-D-ксилопиранозы кросс-пики и аналогичен приведенному в работе [141]. На присутствие метильной группы 4-O-метил-D-глюкуроновой кислоты указывают сигналы при 58,6 / 3,35 м.д.



H<sub>eq</sub> - экваториальный атом водорода в C5  
H<sub>ax</sub> – аксиальный атом водорода в C5

**Рисунок 9** - 2D ЯМР-спектр ксилана, выделенного из древесины березы

Авторами работы [142] показано, что ксиланы с низким содержанием звеньев уроновой кислоты и ацетильных групп проявляют тенденцию к образованию кристаллических структур. На дифрактограмме ксилана, выделенного щелочной экстракцией из древесины березы, наблюдается целый ряд небольших пиков, которые указывают на частично кристаллическое состояние этого биополимера (рисунок 10).

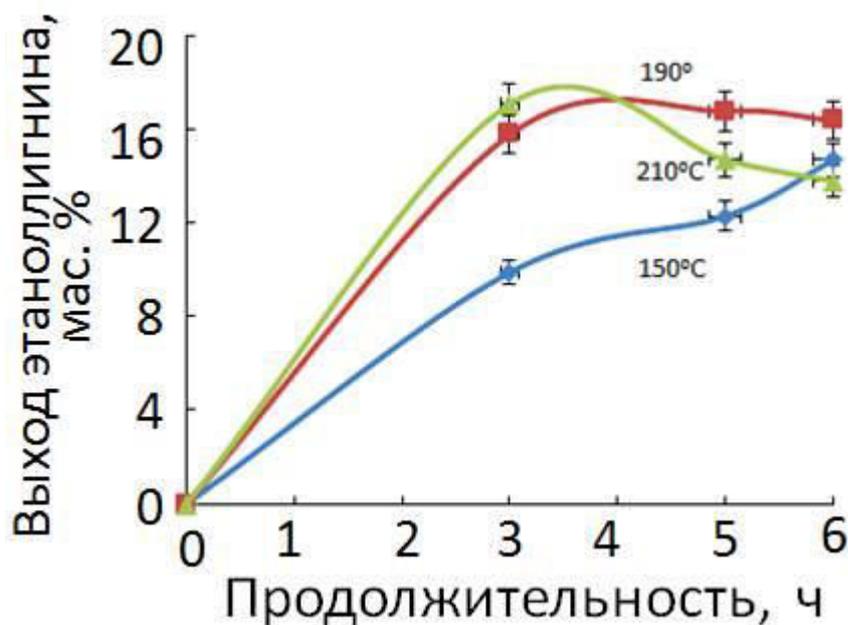


**Рисунок 10** - Дифрактограмма ксилана, выделенного из древесины березы

Таким образом, щелочной экстракцией древесины березы был получен ксилан с выходом 23 мас. % и лигноцеллюлозный продукт с выходом 67,5 мас.%. Лигноцеллюлозный продукт имеет следующий состав (мас. %): целлюлоза — 65,7; лигнин — 28,1 и гемицеллюлозы — 5,2.

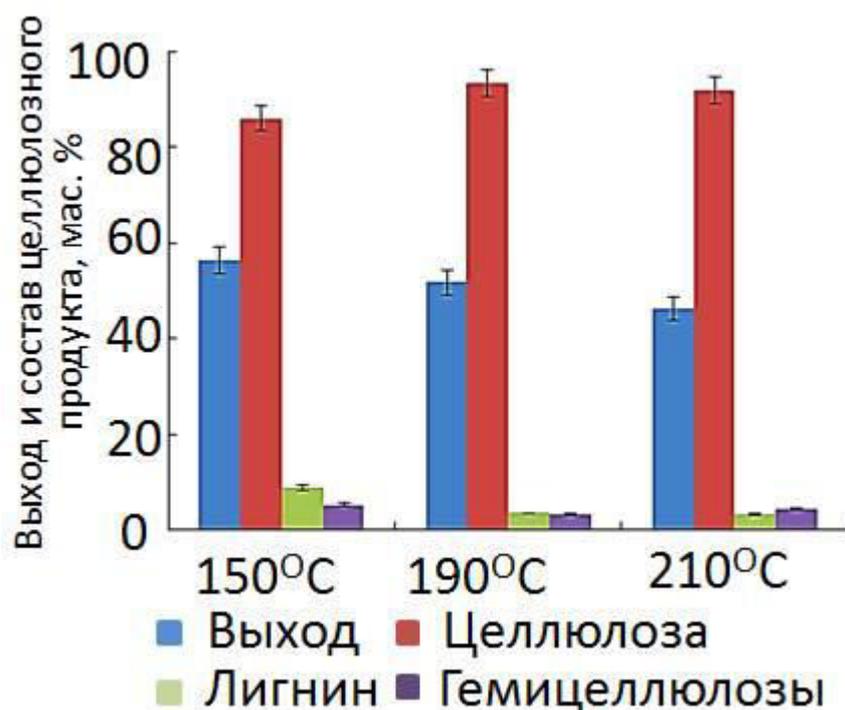
### 3.3 Выделение целлюлозы и этаноллигнина фракционированием лигниноцеллюлозы древесины березы

Экстракционное фракционирование лигноцеллюлозы древесины березы на целлюлозу и растворимый этаноллигнин осуществляли в водно-этанольной среде. Изучено влияние температуры и продолжительности процесса экстракции лигноцеллюлозы на выход этаноллигнина, выход и состав целлюлозного продукта (рисунки 11 и 12).



**Рисунок 11** - Влияние температуры и продолжительности на выход этаноллигнина фракционирования лигноцеллюлозы древесины березы

При увеличении продолжительности процесса экстракции от 3 до 5 ч выход этаноллигнина возрастает от 9,9 до 13,7 мас. % при температуре 150 °С и от 15,8 до 16,8 мас. % при температуре 190 °С. Максимальный выход этаноллигнина наблюдается при 210 °С (17,1 мас. %) и продолжительности экстракции 3 ч. Дальнейшее увеличение времени экстракции при 210 °С приводит к снижению выхода этаноллигнина (рисунок 11).



**Рисунок 12.** Выход и состав целлюлозного продукта, полученного фракционированием лигноцеллюлозы древесины березы этанолом при различных температурах и продолжительности 5 ч

Целлюлозный продукт с наиболее высоким содержанием целлюлозы (93,3 мас. %) и низким содержанием остаточного лигнина (3,4 мас. %) получен при температуре экстракции 190 °С и продолжительности 5 ч. Хотя при температуре экстракции 210 °С достигается наиболее высокий выход этаноллигнина, содержание целлюлозы в целлюлозном продукте снижается до 92,0 мас. % (рисунок 12).

Для определения оптимальных условий экстракционного фракционирования лигноцеллюлозы, обеспечивающих высокий выход как целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина, так и растворимого этаноллигнина, проведена математическая оптимизация данного процесса с использованием пакета прикладных программ Statgraphics [143].

В качестве независимых параметров были выбраны:  $X_1$  — температура процесса, °С;  $X_2$  — продолжительность, ч. Для оптимизации выбраны

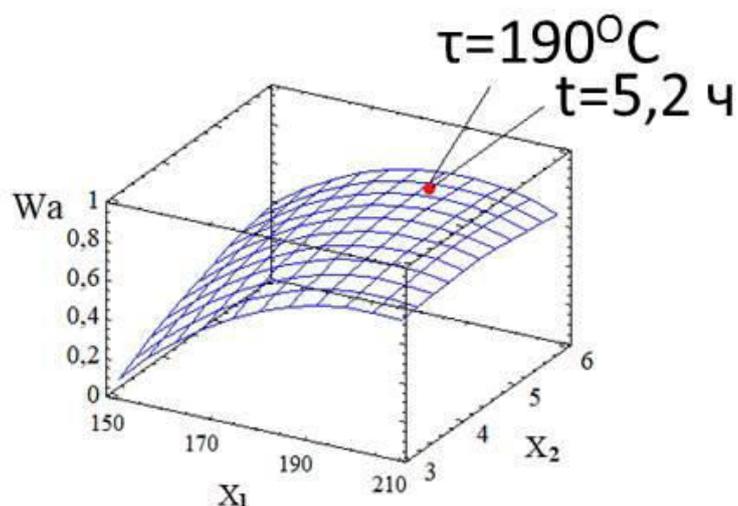
следующие выходные параметры:  $Y_1$  — выход целлюлозы, мас. %;  $Y_2$  — выход этанолигнина, мас. %;  $Y_3$  — содержание остаточного лигнина в целлюлозе, % мас. Фиксированные параметры — гидромодуль 10 и состав водно-этанольной смеси (60:40).

Оптимизацию проводили с использованием обобщенного параметра  $Wa$ , который рассчитывался согласно [143].

Дисперсионный анализ показал, что влияние обоих факторов  $X_1$  и  $X_2$  на обобщенный параметр оптимизации является статистически значимым (P-Value менее 0,05 и уровень достоверности 97,3 %). В результате математической обработки было получено следующее уравнение регрессии:

$$Wa = -9,979 + 0,096 \cdot X_1 + 0,585 \cdot X_2 - 0,002 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,019 X_2^2 \quad (2)$$

Графическое отображение зависимости выходного параметра ( $Wa$ ) от переменных факторов  $X_1$  и  $X_2$  в виде поверхности отклика представлено на рисунке 13.

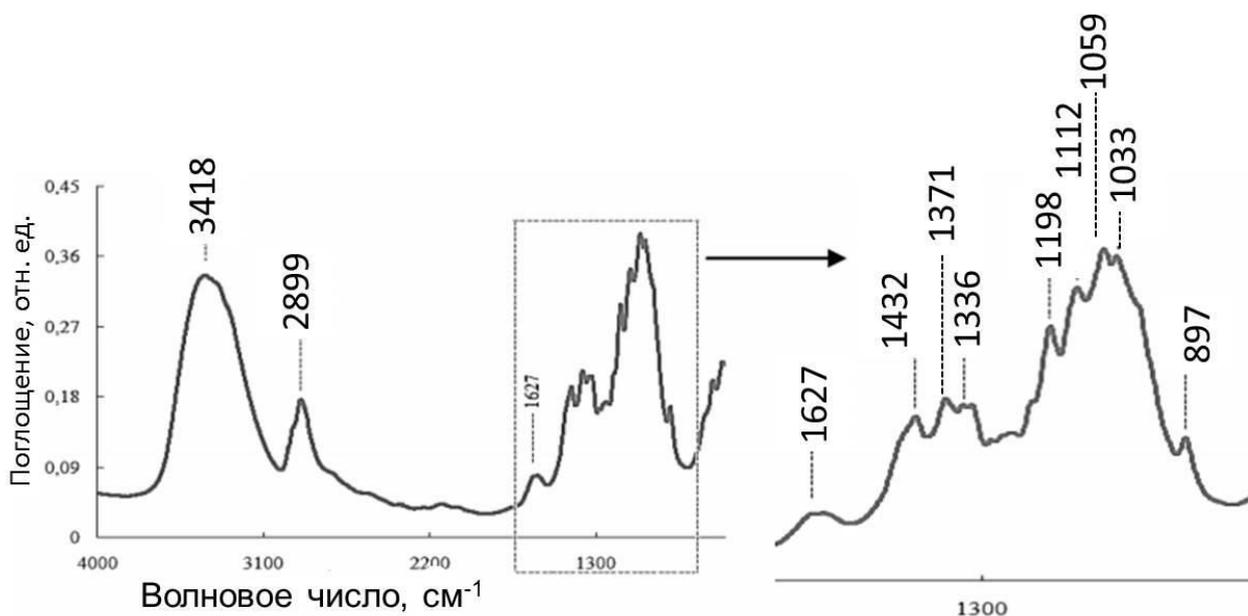


**Рисунок 13** - Поверхность отклика обобщенного параметра ( $Wa$ ) для оптимизации процесса экстрактивного фракционирования лигноцеллюлозы березы:  $X_1$  – продолжительность экстракции,  $X_2$  – температура процесса экстракции

Рассчитанные оптимальные условия процесса экстракционного фракционирования древесины березы на этаноллигнин и целлюлозу хорошо согласуются с экспериментальными данными и составляют: температура процесса — 190 °С, продолжительность — 5,2 ч. В этих условиях получен с выходом 52,3 мас. % качественный целлюлозный продукт, содержащий 93,3 мас. % целлюлозы и 3,4 мас. % лигнина, а также этаноллигнин с выходом 15,6 мас. %

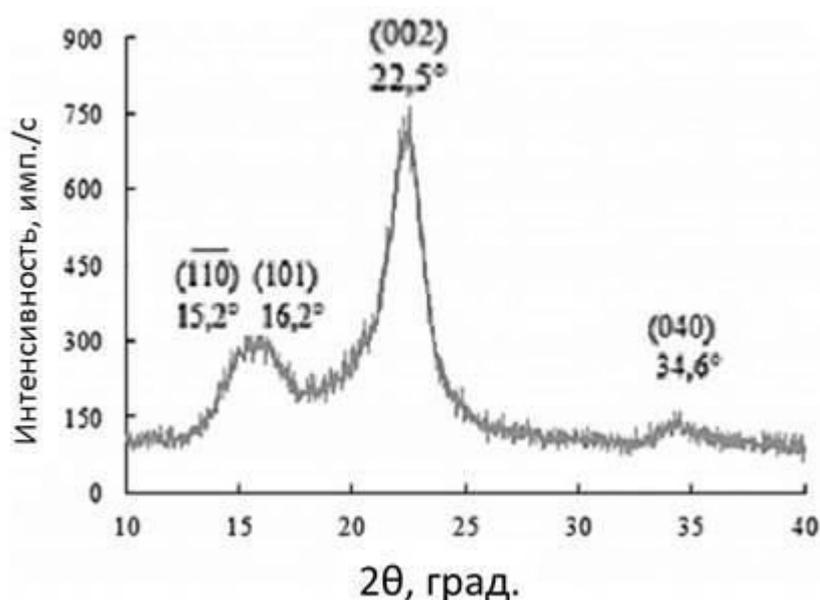
Выделенная из древесины березы целлюлоза имеет следующий химический состав (мас. %): целлюлоза — 93,3; гемицеллюлозы — 4,2; лигнин — 3,4.

ИК-спектр образца целлюлозы характерен для структуры целлюлозы I (рисунок 14) [144]. В спектре отсутствуют полосы поглощения в области 1700–1740  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие ацетил или уроновым эфирным группам гемицеллюлоз, и полосы поглощения, характерные для фенилпропановых структурных единиц лигнина (1605–1593, 1515–1495 и 1470–1460  $\text{см}^{-1}$ ), что указывает на незначительное содержание этих биополимеров в процессе экстракционного фракционирования древесины березы.



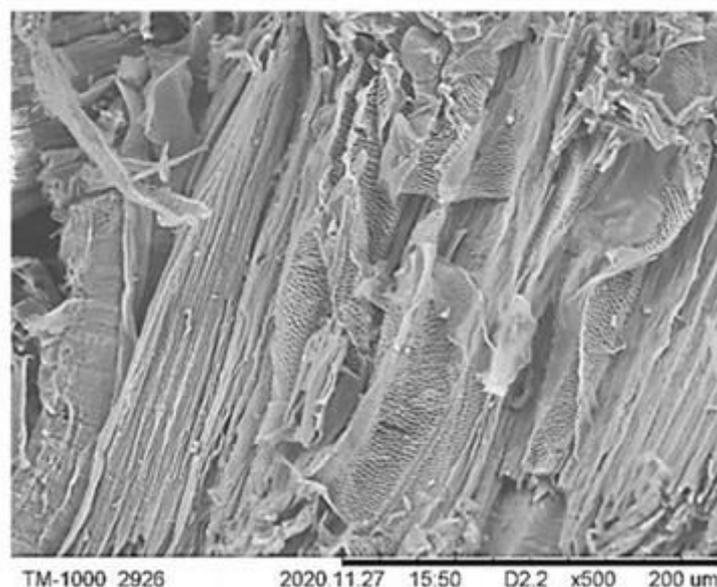
**Рисунок 14** - ИК-спектр целлюлозы из древесины березы

На дифрактограмме целлюлозы (рисунок 15) присутствуют максимумы в области углов  $2\theta$ :  $15,2^\circ$ ,  $16,2^\circ$ ,  $22,5^\circ$ ,  $34,6^\circ$ , относящиеся к отражению от плоскостей: 110, 101, 002 и 040 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [145]. Индекс кристалличности равен 0,68. Средний размер кристаллитов целлюлозы, рассчитанный по уравнению Шеррера [146], составляет 2,3 нм.



**Рисунок 15** – Дифрактограмма образца целлюлозы из древесины березы

Морфология целлюлозы была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Как следует из полученных данных (рисунок 16), целлюлоза состоит из рыхлых коротких волокон со множеством изломов и надрывов. Наблюдается раскрытие пор в целлюлозе и частичное разделение на фибриллы, вероятно в результате удаления лигнина и гемицеллюлоз.



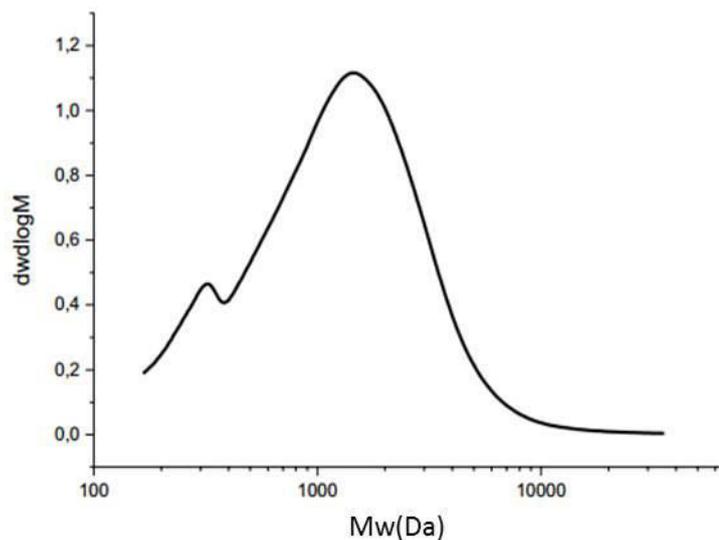
**Рисунок 16.** СЭМ – изображение образца целлюлозы из древесины березы

Наличие коротких и дефектных волокон осложняет использование целлюлозы, выделенной экстракционным фракционированием древесины березы в традиционных процессах получения волокнистых целлюлозных материалов. Однако эта целлюлоза может применяться для химической переработки в ценные мономерные соединения: глюкозу, леволиновую кислоту, 5-гидроксиметилфурфурол, этанол и другие востребованные соединения.

Этаноллигнин, выделенный экстракционным фракционированием древесины березы при 190 °С в течение 5 ч, представляет собой мелкодисперсный порошок светло-коричневого цвета с плотностью 1,42 г/см<sup>3</sup>.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) этаноллигнина березы определено методом гель-проникающей хроматографии (рисунок 17). На кривой ММР этаноллигнина присутствуют два пика: широкий (основной) и небольшое плечо. Анализ кривой молекулярно-массового распределения показал, что большая часть молекулярной массы молекул этаноллигнина

находится в области до 5000 г/моль, т. е. в образце практически отсутствуют высокомолекулярные структуры.



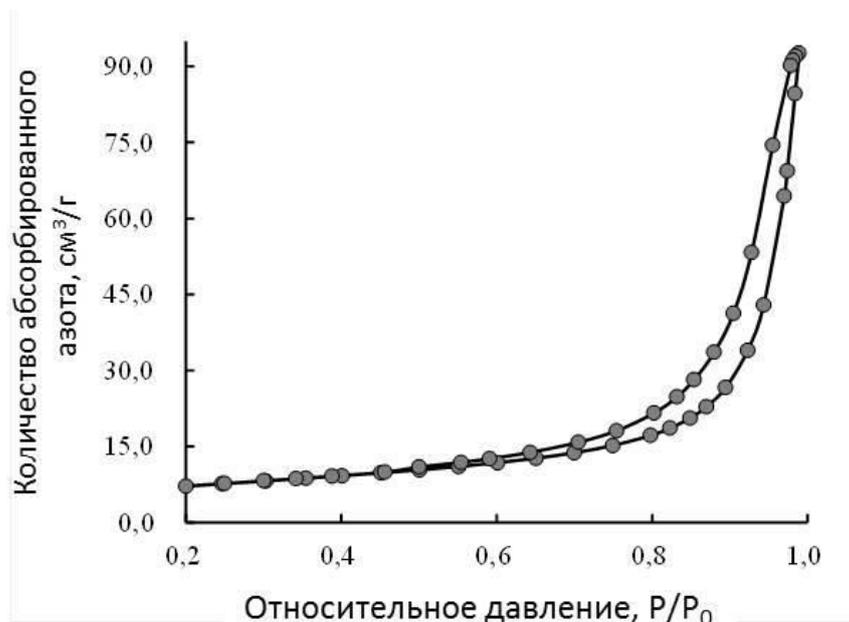
**Рисунок 17** - Кривая молекулярно-массового распределения этанолигнина, выделенного из древесины березы

Таким образом, выделенный этанолигнин березы относится к низкомолекулярным лигнинам, его среднечисловая молекулярная масса составляет 750 Да, а средневесовая — 1625 Да. Степень полидисперсности, равная 2,17, указывает на достаточно высокую однородность ММР лигнина.

Характеристики пористой структуры этанолигнина березы были определены методом БЭТ.

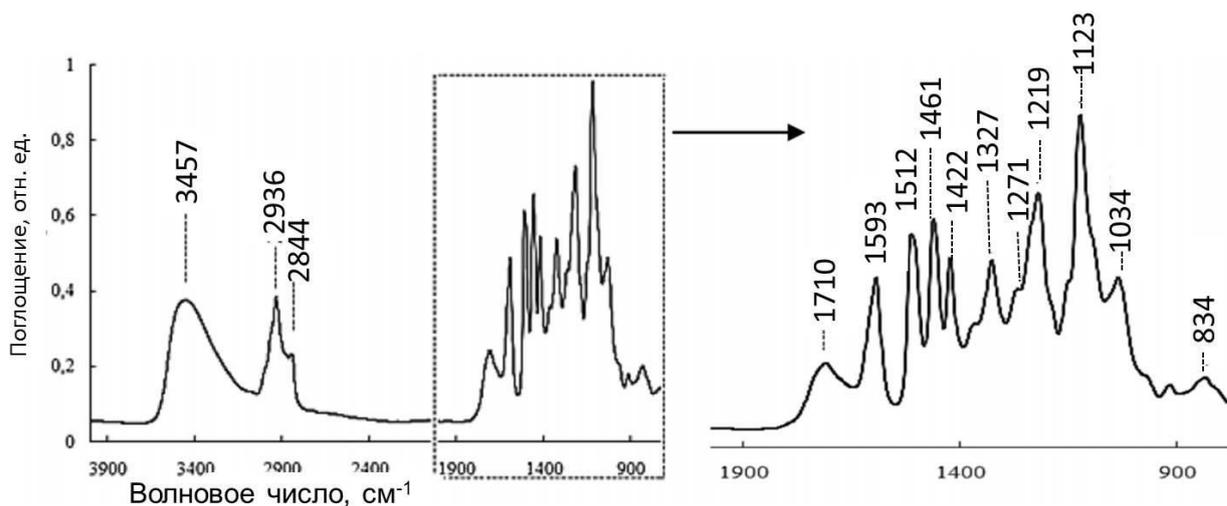
Изотерма адсорбции-десорбции азота на образце этанолигнина (рисунок 18) соответствует изотерме IV типа, характерной для мезо-макропористых материалов, а неширокая петля гистерезиса свидетельствует об узком распределении пор по размерам.

Удельная поверхность БЭТ образца этанолигнина березы составляет 42 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор — 0,12 см<sup>3</sup>/г и средний диаметр пор — 3,2 нм.



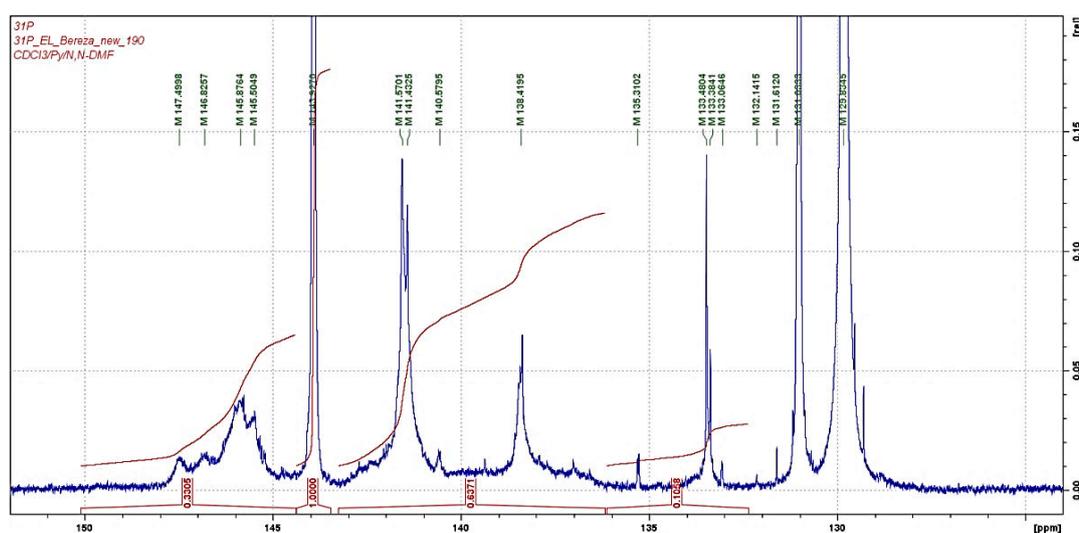
**Рисунок 18** - Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота этанолигнина, выделенного из древесины березы

ИК-спектр этанолигнина березы содержит полосы поглощения, характерные для лигнина гваяцил-сирингильного типа (рисунок 19) [147]. Полоса при  $1123\text{ см}^{-1}$  относится к плоскостным деформационным колебаниям ароматических С-Н сирингильных колец и валентным колебаниям С-О во вторичных спиртах. Полоса с максимумом при  $1327\text{ см}^{-1}$  принадлежит скелетным колебаниям сирингильного кольца с валентными колебаниями С-О. Присутствие полос поглощения средней интенсивности в областях  $1271$  и  $1034\text{ см}^{-1}$  указывает на характерные колебания гваяцильных звеньев лигнина. Широкая полоса с максимумом при  $3457\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям — ОН групп, вовлеченным в межмолекулярные водородные связи. Полосы поглощения при  $2936\text{ см}^{-1}$  и  $2844\text{ см}^{-1}$  относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям С-Н связи в метильных группах. Полоса при  $1710\text{ см}^{-1}$  относится к карбоксильным группам. Скелетным колебаниям ароматического кольца соответствуют полосы поглощения при  $1593$ ,  $1512$ ,  $1461$  и  $1422\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $834\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям связей С-Н в положениях 2 и 6 сирингильного кольца.



**Рисунок 19** - ИК-спектр этанолигнина, выделенного из древесины березы

Гидроксильные функциональные группы в этанолигнине были идентифицированы методом  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектроскопией (рисунок 20). Для дериватизации использовали фосфорилирующий агент 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфан (TMDP). В качестве внутреннего стандарта использовался циклогексанол.



**Рисунок 20** -  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектры с областью интеграции этанолигнина, выделенного из древесины березы

В таблице 6 приведены области интеграции, которые использовались для определения сигналов, и рассчитанное по аналогии с [148, 149] содержание гидроксильных групп в этанолигнине.

**Таблица 6** - Области интеграции, используемые для  $^{31}\text{P}$ -ЯМР анализа этанолигнина, и содержание в нем гидроксильных групп

Гидроксильные функциональные группы	$\delta$ $^{31}\text{P}$ -ЯМР, м.д.	Содержание, ммоль/г
Алифатические	150,0–145,5	1,8547
Циклогексанол (внутренний стандарт)	144,7–145,5	–
Фенольные	136,6–144,7	3,5753
Карбоксильные	133,6–136,6	0,5936

Как следует из полученных данных, содержание различных типов гидроксильных групп в этанолигнине возрастает в следующей последовательности: карбоксильные < алифатические < фенольные.

### **3.4. Кислотно-каталитический гидролиз гемицеллюлоз и ксилана древесины березы**

Отличительной особенностью химического состава древесины березы является большое содержание гемицеллюлоз, состоящих преимущественно из ксилана, гидролизом которого получают востребованный моносахарид ксилозу. Результаты по гидролизу гемицеллюлоз древесины березы представлены в работах [137, 150].

#### **3.4.1 Гидролиз гемицеллюлоз древесины березы**

Для подбора оптимальных условий гидролиза гемицеллюлоз древесины березы, обеспечивающих максимальный выход ксилозы, варьировали

концентрацию сернокислотного катализатора от 1 до 4 мас. % и продолжительность процесса от 1 до 5 ч при температуре 100 °С, гидромодуле 8 и атмосферном давлении. Обнаружено, что степень конверсии древесины повышается при увеличении концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза, а содержание остаточных гемицеллюлоз снижается с 28,5 мас. % в исходной древесине до 2,8 мас. % в лигноцеллюлозе, полученной гидролизом древесины 4 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 5 ч (таблица 7).

**Таблица 7** - Влияние концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза древесины березы на ее конверсию и содержание гемицеллюлоз в лигноцеллюлозном продукте (температура 100 °С, гидромодуль 8)

Концентрация катализатора	Продолжительность гидролиза, ч									
	1		2		3		4		5	
	Конверсия древесины*	Остаточные гемицеллюлозы**	Конверсия древесины*	Остаточные гемицеллюлозы**	Конверсия древесины*	Остаточные гемицеллюлозы**	Конверсия древесины*	Остаточные гемицеллюлозы**	Конверсия древесины*	Остаточные гемицеллюлозы**
1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,3	17,3	14,1	12,7	16,2	7,3	22,6	6,4	29,3	5,5
2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,9	12,2	18,3	8,6	22,8	4,8	29,1	3,8	33,3	4,2
3 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,4	10,0	21,2	6,3	22,5	5,2	32,3	4,5	35,1	3,1
4 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22,3	7,9	27,4	5,1	26,2	3,4	33,3	3,2	36,9	2,8

\* — конверсия, % от массы воздушно-сухой древесины

\*\* — % от массы воздушно-сухого лигноцеллюлозного продукта

Химический анализ лигноцеллюлозного продукта показал, что минимальное содержание в нем остаточных гемицеллюлоз составляет 2,8-3,1 мас. % (таблица 8). Как следует из приведенных в таблице 8 данных, наибольшим изменениям в процессе гидролиза подвергаются гемицеллюлозы. Учитывая то, что в исходной древесине березы их содержание составляет

28,5 мас. %, уже после 5 ч гидролиза 1-4 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в лигноцеллюлозном продукте остается 5,5-2,8 мас. % гемицеллюлоз. Причем с увеличением продолжительности гидролиза содержание гемицеллюлоз уменьшается независимо от концентрации сернокислотного катализатора.

**Таблица 8** - Влияние концентрации сернокислотного катализатора на состав лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины березы при температуре 100 °С и гидромодуле 8

Сырье	Продолжительность гидролиза, ч	Содержание основных компонентов в лигноцеллюлозном продукте, мас. %		
		гемицеллюлозы	целлюлоза	лигнин
Исходная древесина*	отсутствует	28,5	47,3	19,0
Древесина после гидролиза 1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> **	1	17,3	56,8	20,2
	2	12,7	61,4	20,8
	3	7,3	64,8	22,0
	4	6,4	65,7	22,5
	5	5,5	67,0	23,7
Древесина после гидролиза 2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> **	1	12,2	59,9	19,8
	2	8,6	63,5	21,0
	3	4,8	67,3	23,4
	4	3,8	68,3	23,6
	5	4,2	68,8	25,0
Древесина после гидролиза 3 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> **	1	10,0	63,2	21,3
	2	6,3	65,8	23,0
	3	5,2	66,9	25,2
	4	4,5	67,8	26,0
	5	3,1	69,0	27,1
Древесина после гидролиза 4 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> **	1	7,9	64,2	22,3
	2	5,1	67,0	25,7
	3	3,4	68,9	28,7
	4	3,2	70,2	28,4
	5	2,8	70,4	28,8

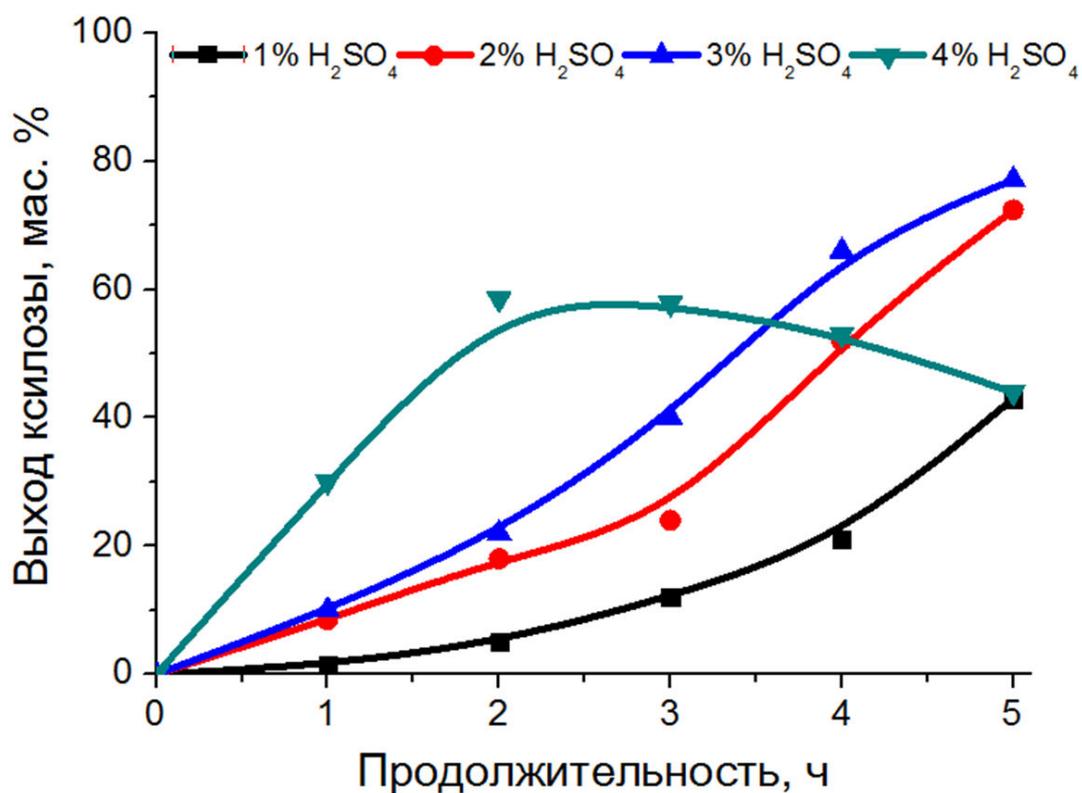
\* — от массы воздушно-сухой древесины

\*\* — от массы воздушно-сухого лигноцеллюлозного продукта

Целлюлоза в процессе кислотного гидролиза при температуре 100 °С подвергается конверсии в меньшей степени, чем гемицеллюлозы. Содержание целлюлозы в лигноцеллюлозном продукте не уменьшается с увеличением продолжительности гидролиза, а, наоборот, увеличивается до 70,2-70,4 мас. %. Рост содержания целлюлозы в продукте связан с преимущественным удалением гемицеллюлоз в процессе гидролиза.

Некоторое увеличение содержания лигнина в лигноцеллюлозе по сравнению с исходной древесиной березы, очевидно, связано с тем, что в процессе гидролиза древесины происходит образование лигноподобных веществ (так называемого псевдолигнина) [151].

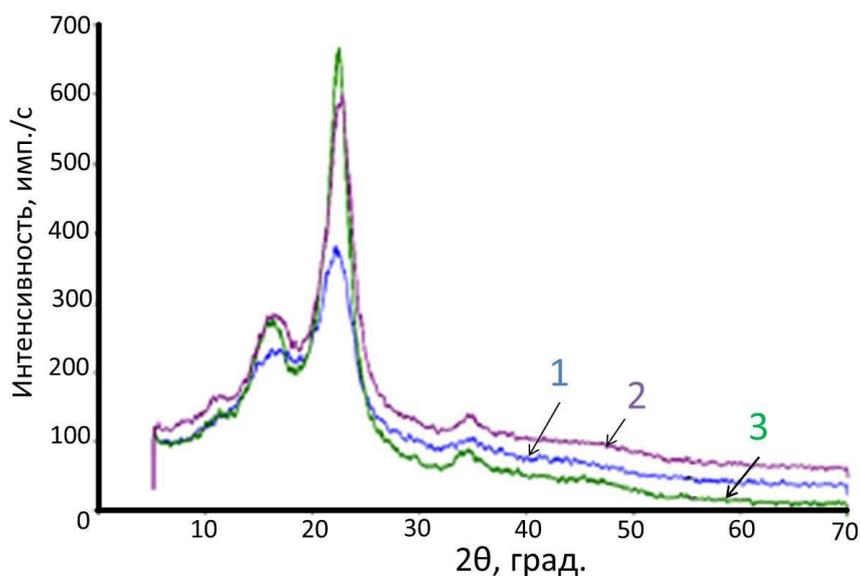
Выход целевого продукта гидролиза древесины березы — ксилозы — зависит от концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности процесса. Максимальные выходы ксилозы (72,4-77,1 мас. % от исходного содержания гемицеллюлоз) получены гидролизом древесины березы в течение 5 ч с использованием 2 и 3 %  $H_2SO_4$  соответственно (рисунок 21). При более высокой концентрации (4 %  $H_2SO_4$ ) максимальный выход ксилозы не превышает 59 % за 2 ч эксперимента. А увеличение продолжительности гидролиза до 5 ч снижает выход ксилозы до 48 мас. % вследствие протекания реакций вторичных превращений. Образующиеся моносахариды подвергаются многоступенчатым превращениям, которые приводят к снижению выхода сахаридов и образованию фурановых производных и других ингибиторов биохимических процессов [152].



**Рисунок 21** - Влияние концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза древесины березы на выход ксилозы (температура 100 °С, гидромодуль 8)

По данным РФА (рисунок 22), гидролиз древесины березы в разбавленных растворах серной кислоты приводит к увеличению интенсивности и уменьшению ширины пиков с индексом 002. Ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров областей кристалличности (областей когерентного рассеяния): чем больше размер этих областей, тем меньше ширина пика на рентгенограмме. Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики (линии 2 и 3 на рисунке 22). Характерные пики в области  $2\theta = 15-16^\circ$  обусловлены дифракцией рентгеновских лучей от плоскостей 101 и  $10\bar{1}$  кристаллической решетки. Интенсивность рефлекса в области  $2\theta = 22,5^\circ$  соответствует плоскости 002 кристаллической решетки природной целлюлозы I [153, 154]. Таким образом, в

результате предварительного гидролиза исходной древесины березы в растворах с содержанием серной кислоты 3 мас. % произошло удаление легкогидролизуемых полисахаридов нерегулярного строения. Оставшаяся упорядоченная часть надмолекулярной структуры твердого остатка гидролизованной древесины соответствует кристаллической решетке целлюлозы I.



**Рисунок 22** - Дифрактограммы исходной древесины березы (1) после гидролиза 3 %  $H_2SO_4$  в течение 2 ч (2), после гидролиза 3 %  $H_2SO_4$  в течение 5 ч (3)

Рассчитанный из дифрактограмм индекс кристалличности исходной древесины березы равен 0,49, а для образцов, гидролизованных 3 %  $H_2SO_4$ , при температуре 100 °С в течение 2 и 5 ч, — соответственно 0,59 и 0,63.

Твердый остаток гидролиза древесины березы растворами серной кислоты содержит целлюлозу, лигнин и остатки трудноизвлекаемых гемицеллюлоз.

Анализ гидролизатов древесины березы методом газовой хроматографии показал присутствие в растворах не только целевого продукта — ксилозы, но и

в незначительных количествах маннозы, глюкозы. Манноза и глюкоза являются продуктами гидролиза гемицеллюлоз и легкогидролизуемой части целлюлозы, причем манноза может образовываться в результате каталитической эпимеризации глюкозы. В составе растворенных продуктов определены следующие моносахариды: ксилоза (2,3-77,1 мас. %), манноза (0,12-3,6 мас. %) и глюкоза (0,9-12,7 мас. %).

В результате изучения процесса гидролиза древесины березы разбавленной серной кислотой при температуре 100 °С и атмосферном давлении установлено, что максимальный выход ксилозы (72,4 и 77,1 мас. % от исходного содержания гемицеллюлоз) достигается при гидролизе древесины в течение 5 ч в присутствии 2 и 3 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно. Основным продуктом гидролиза является ксилоза, а также в незначительных количествах присутствуют манноза и глюкоза.

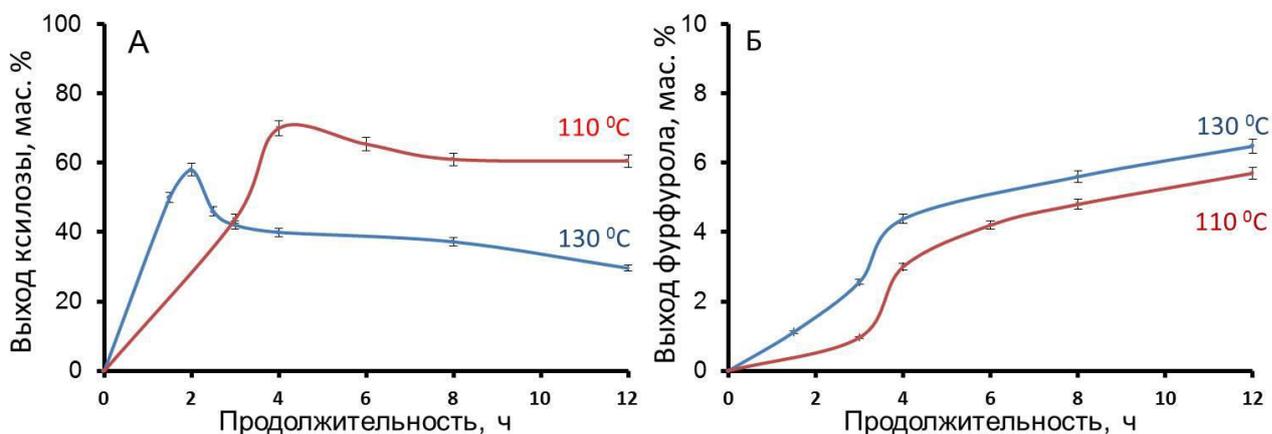
### **3.4.2 Гидролиз ксилана древесины березы**

При получении ксилозы путем гидролиза ксилана, выделенного из древесины березы, можно минимизировать содержание образующейся глюкозы из аморфной части целлюлозы и исключить появление продуктов деполимеризации лигнина по сравнению с гидролизатами, полученными путем гидролиза древесины березы.

Ранее в работе [155] предложено осуществлять гидролиз арабиногалактана в присутствии твердого кислотного катализатора Amberlyst-15. В его присутствии полный гидролиз арабиногалактана достигался при температуре 150 °С и продолжительности процесса 4 ч. Именно этот катализатор был использован в процессе гидролиза ксилана, выделенного из древесины березы. В качестве сравнения использовали традиционный сернокислотный катализатор гидролиза (1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Для подбора оптимальных условий гидролиза ксилана, обеспечивающих максимальный выход ксилозы, варьировали температуру и продолжительность процесса.

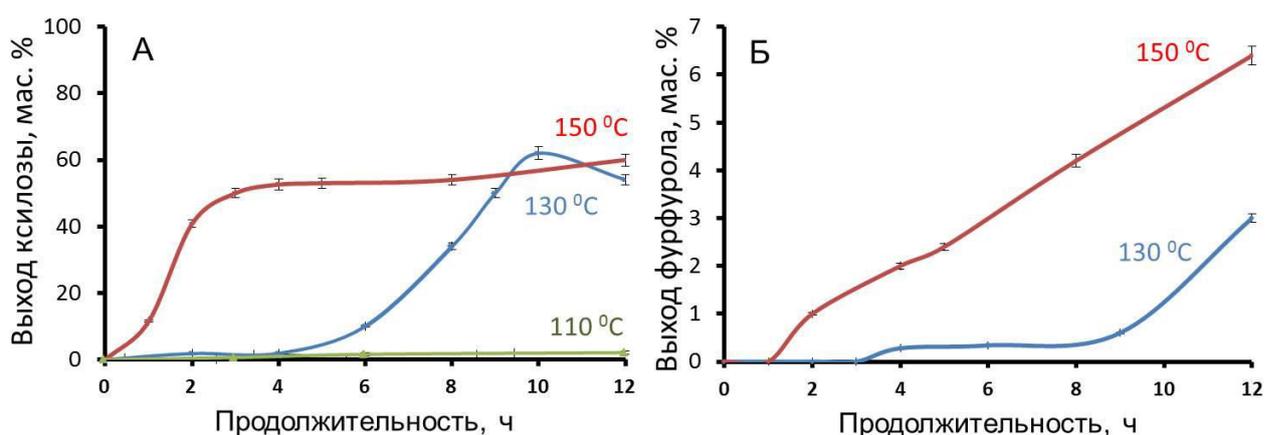
При гидролизе ксилана в присутствии 1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  максимальная концентрация ксилозы 70 мас. % достигается в течение 4 ч при температуре 110 °С (рисунок 23 А). Дальнейшее увеличение продолжительности гидролиза является нецелесообразным, поскольку часть ксилозы превращается в фурфурол, а концентрация ксилозы в гидролизате за 12 ч эксперимента снижается до 60 мас. %. Повышение температуры гидролиза до 130 °С снижает концентрацию ксилозы до 58 мас. % при продолжительности процесса 2 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к снижению выхода ксилозы в результате ее конверсии в фурфурол и другие побочные продукты (рисунок 23 Б).



**Рисунок 23** - Влияние температуры и продолжительности гидролиза ксилана на выход ксилозы (А) и фурфурола (Б) в присутствии катализатора 1 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$

В отличие от сернокислотного катализатора, твердый кислотный катализатор Amberlyst-15 не активен в гидролизе ксилана при температуре 110 °С. Однако при температуре гидролиза 130 °С и продолжительности 10 ч максимальная концентрация образующейся ксилозы достигает 62 мас. %

(рисунок 24 А), что сопоставимо с концентрацией ксилозы, полученной сернокислотным гидролизом ксилана при 110 °С в течение 4 ч (70 мас. %). При температуре гидролиза ксилана 150 °С в присутствии катализатора Amberlyst-15 концентрация ксилозы, образующейся в течение 12 ч, не превышает 60 мас. %. Однако при этом заметно (до 6 мас. %) возрастает концентрация фурфурола в гидролизате (рисунок 24 Б).



**Рисунок 24** - Влияние температуры и продолжительности гидролиза ксилана на выход ксилозы (А) и фурфурола (Б) в присутствии катализатора Amberlyst-15

Таким образом, использование твердого кислотного катализатора Amberlyst-15 в процессе гидролиза ксилана (температуре 130 °С, продолжительность 10 ч) позволяет получить ксилозу с выходом до 62 мас. % в пересчете на ксилан (14,3 мас. % на абсолютно сухую древесину березы), при минимальном образовании фурфурола. Почти такой же выход ксилозы (70 мас. %) получен в присутствии 1 %  $H_2SO_4$  при температуре 110 °С. Газохроматографический анализ полученных гидролизатов показал, что они преимущественно содержат ксилозу (97,8 отн. %) и незначительные количества арабинозы (0,9 отн. %) и глюкозы (1,3 отн. %).

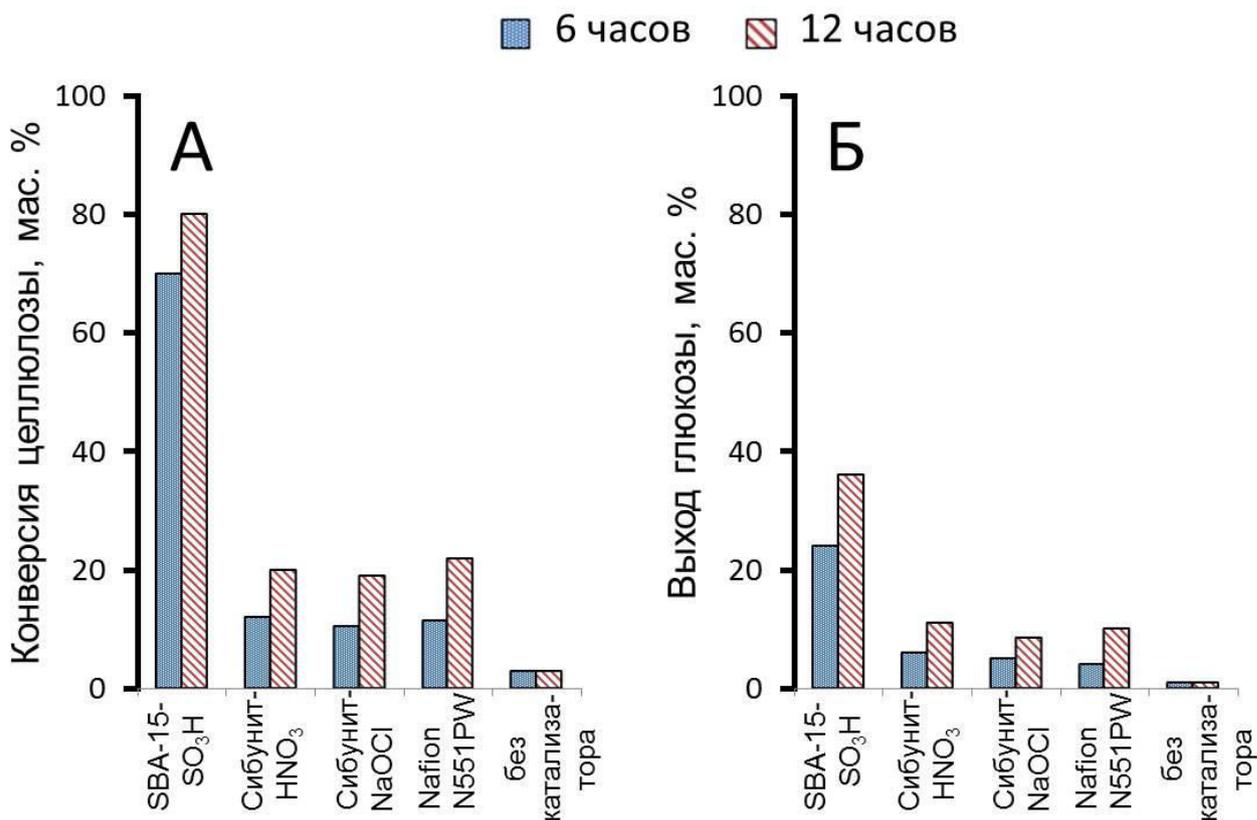
Полученные результаты указывают на возможность замены токсичного и коррозионно-активного сернокислотного катализатора на экологически безопасный твердый катализатор Amberlyst-15.

### **3.5 Кислотная конверсия целлюлозы до глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуrolа**

Кислотной конверсией целлюлозы получают глюкозу и 5-гидроксиметилфурфуrol (5-ГМФ). Глюкоза представляет собой ключевое соединение, на основе которого может быть получен широкий ассортимент востребованных продуктов, а также биоэтанол, который является альтернативой ископаемым моторным топливам. 5-ГМФ, благодаря наличию гидроксильных и альдегидных функциональных групп, находит широкое применение в синтезе различных химических соединений с высокой добавленной стоимостью и в производстве биотоплива [156].

#### **3.5.1 Влияние природы твердых кислотных катализаторов на их активность в гидролизе целлюлозы**

Изучено влияние природы твердых кислотных катализаторов (мезопористые кислотнo-модифицированные катализаторы на основе углерода Сибунит и силиката SBA-15 и сульфированный тетрафторэтилен Nafion<sup>®</sup>N551PW) на их активность в гидролизе целлюлозы до глюкозы (рисунок 25).



**Рисунок 25-** Влияние природы твердых кислотных катализаторов на конверсию целлюлозы (А) и выход глюкозы (Б) при температуре 150 °С и продолжительности 6 и 12 ч (целлюлоза — 0,45 г, катализатор — 0,45 г, H<sub>2</sub>O — 11 мл)

Установлено, что максимальная конверсия целлюлозы (80,1 мас. %) и высокий выход глюкозы (36,1 мас. %) достигаются в присутствии модифицированного SO<sub>3</sub>H-группами катализатора SBA-15 при продолжительности гидролиза 12 ч. Наличие карбоксильных кислотных групп на поверхности твердого катализатора Сибунит обеспечивает невысокую конверсию целлюлозы (16-19 мас. %), и выход глюкозы не превышает 5-8 мас. % при температуре гидролиза 150 °С. Аналогичные показатели наблюдались и в случае коммерческого катализатора Nafion<sup>®</sup> N551PW.

Наиболее активный из исследованных катализаторов (кислотно-модифицированный SBA-15) в процессе гидролиза целлюлозы при 150 °С в

течение 12 ч претерпевает некоторые структурные изменения — уменьшается площадь удельной поверхности катализатора и увеличивается количество пор большого диаметра, а также снижается содержание серы за счет частичного удаления SO<sub>3</sub>H-групп (таблица 9).

**Таблица 9** - Текстульные характеристики кислотно-модифицированного SBA-15 до и после гидролиза целлюлозы и содержание серы

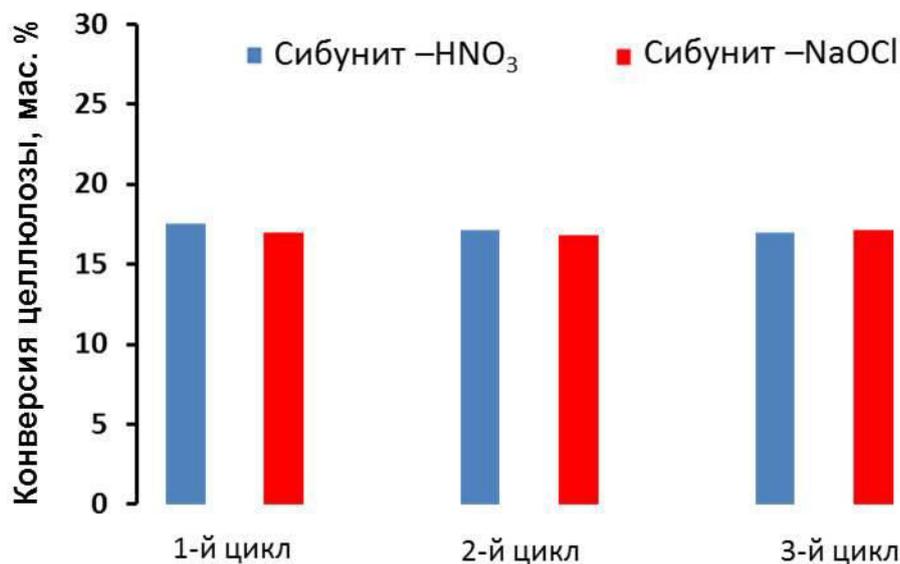
Исходный и модифицированный материал	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	<d> <sub>пор</sub> , нм	Содержание S, ммоль/г
Кислотномодифицированный SBA-15 до гидролиза целлюлозы	370	0,20	2,0	1,6
Кислотномодифицированный SBA-15 после гидролиза целлюлозы	255	0,19	2,9	0,6

На рисунке 26 представлены данные о цикловых испытаниях образцов катализаторов на основе Сибунита, модифицированного NaOCl и HNO<sub>3</sub>, при температуре 150 °С. Первый цикл проводился со свежей навеской катализатора, а второй и третий — с катализатором, отделенным от гидролизата и негидролизованного остатка целлюлозы. Каждый раз катализатор отмывали горячей дистиллированной водой после предыдущего опыта. Общая продолжительность работы для каждого катализатора составила 18 ч.

Результаты экспериментов показывают, что в серии модифицированных образцов Сибунита не происходит снижение конверсии целлюлозы в течение трех каталитических циклов. Это хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [94], в которых активность углеродных катализаторов не снижалась при их многократном использовании в реакции гидролиза целлюлозы при температурах 100-150 °С в течение 6-24 ч.

Установлено, что при температуре 150 °С и продолжительности гидролиза 12 ч конверсия целлюлозы снижается в следующем ряду твердых

катализаторов: SBA-15 (80 мас. %) > Nafion<sup>®</sup> N551PW (22 мас. %) > Сибунит (16–19 мас. %) > без катализатора (8,2 мас. %). Продукты гидролиза целлюлозы содержат, наряду с глюкозой, олигосахариды и примеси маннозы.



**Рисунок 26** - Изменение конверсии целлюлозы в цикловых испытаниях катализаторов на основе Сибунита в гидролизе целлюлозы (температура — 150 °С, продолжительность каждого опыта — 6 ч, целлюлоза — 0,45 г, катализатор — 0,45 г, H<sub>2</sub>O — 11 мл)

Таким образом, в результате выполненного исследования показано, что экологически безопасные твердые катализаторы на основе кислотномодифицированных SBA-15 и Сибунит имеют перспективы использования вместо коррозионно-активных растворенных катализаторов в процессе кислотной конверсии целлюлозы в глюкозу.

### 3.5.2 Кислотная конверсия целлюлозы в присутствии твердого катализатора В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>-Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub>

Катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированного оксидом бора, не проявляют коррозионной активности и являются экологически безопасными

[157, 158]. По данным работы [124] модифицирование  $\text{Al}_2\text{O}_3$  добавками 20 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  приводит к повышению удельной поверхности, объема пор и концентрации кислотных центров полученного катализатора. Катализаторы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  модифицированного  $\text{V}_2\text{O}_5$  ранее не использовались в процессах кислотной конверсии целлюлозы.

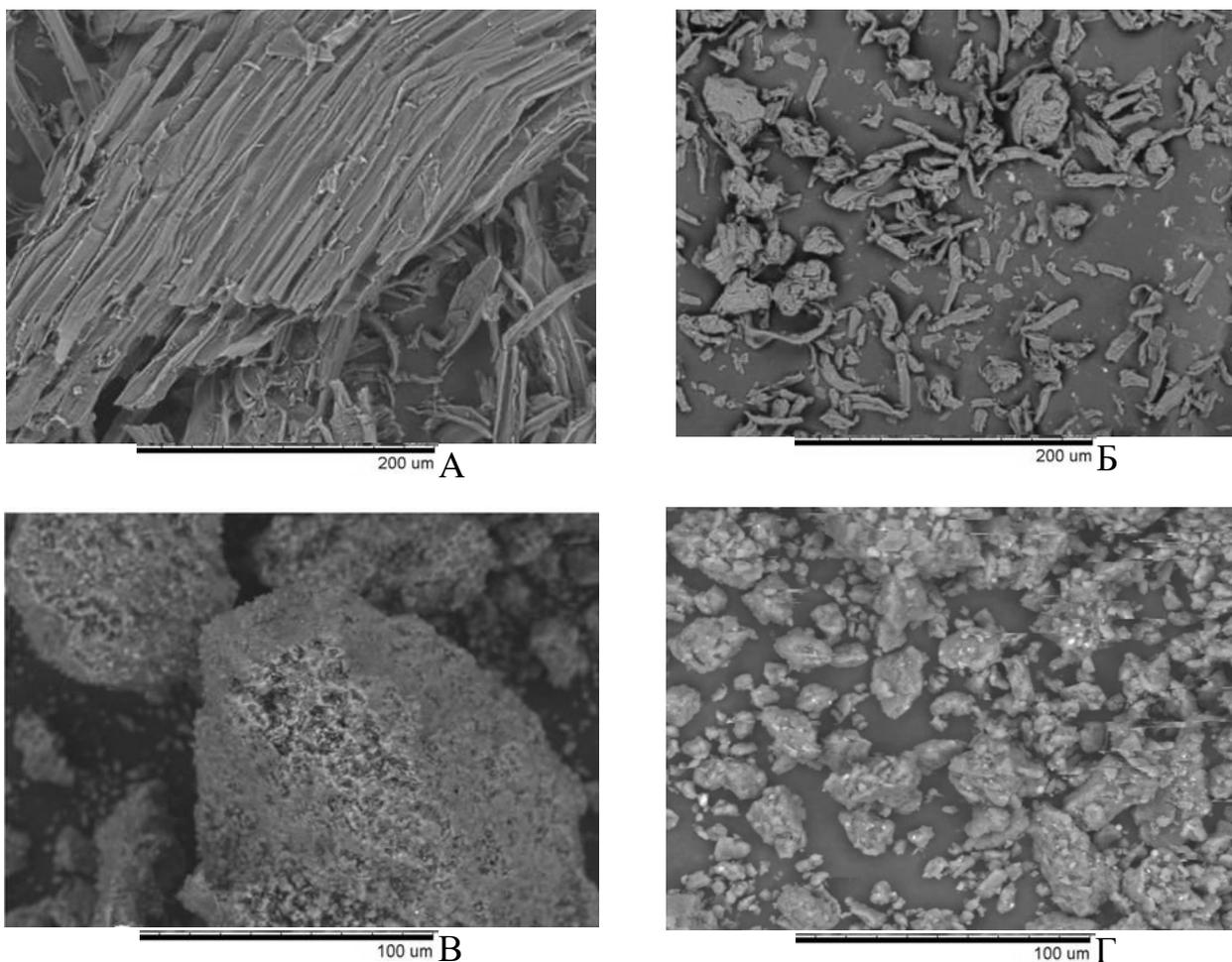
В настоящем исследовании установлены закономерности протекания процессов кислотной конверсии целлюлозы березы в глюкозу и 5-ГМФ в присутствии катализатора  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  [140].

Известно, что механоактивация целлюлозы увеличивает ее реакционную способность в процессах гидролиза [159]. Механическая активация смеси катализатора и целлюлозы еще в большей степени интенсифицирует процессы гидролиза [160].

Нами установлено, что обработка в энергонапряженной мельнице-активаторе целлюлозы, полученной из древесины березы, сопровождается интенсивным диспергированием и аморфизацией упорядоченной структуры полимера. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 27 А и Б) исходные частицы с четко видимой волокнистой структурой имеют размеры до 300 мкм. Механическая обработка целлюлозы способствует образованию частиц с размером менее 50 мкм.

Исходный катализатор  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет нерегулярную поверхность с хорошо развитой пористой структурой (рисунок 27 В). Совместная механическая обработка целлюлозы и катализатора уменьшает размер частиц катализатора и способствует их равномерному распределению по поверхности целлюлозы (рисунок 27 Г).

Предварительные испытания показали, что повышение температуры выше 215 °С приводит к коксованию катализатора и разложению углеводов на гуминовые вещества. Поэтому процесс гидролиза целлюлозы осуществляли при температурах 180 и 215 °С.



**Рисунок 27** - СЭМ изображения: исходной целлюлозы (А); механоактивированной целлюлозы (Б); исходного катализатора  $B_2O_3-Al_2O_3$  (В); совместно-механоактивированной смеси катализатора и целлюлозы (Г) (механоактивация в АГО-2 в течение 30 мин)

В таблице 10 представлены результаты исследования процесса гидролиза целлюлозы при 180 °С в отсутствии и в присутствии катализатора. Как следует из полученных данных, существенную роль играет механоактивация целлюлозы, увеличивающая ее конверсию в процессе некаталитического гидролиза в 2 раза (с 13 до 26 мас. %). Катализатор увеличивает конверсию неактивированной целлюлозы более чем в 2 раза (с 13 до 29 мас. %). Наиболее высокая конверсия (39 мас. %) наблюдается при гидролизе механоактивированной смеси катализатора и целлюлозы.

**Таблица 10** – Конверсия и выход продуктов гидролиза целлюлозы березы при температуре 180 °С (продолжительность 1 ч, гидромодуль 50)

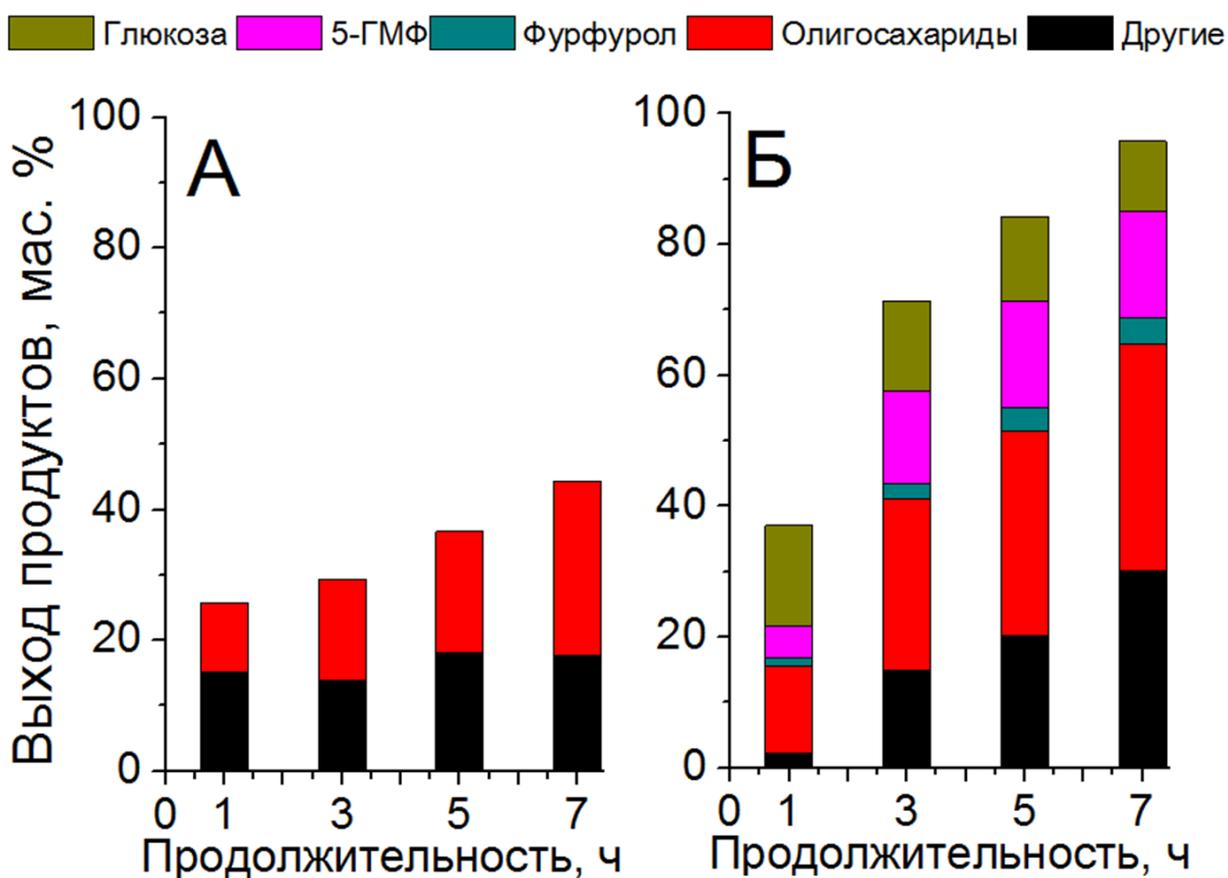
Катализатор	Конверсия целлюлозы, мас. %	Выход, мас. % на исходную целлюлозу					
		Глюкоза	5-ГМФ	Фурфурол	Левулиновая кислота	Олигосахариды	Не идентифицированные
Без механоактивации							
Без катализатора	13,0	0	0	0	0	7,8	5,2
$B_2O_3-Al_2O_3$	29,2	3,2	0,9	0,4	0	17,1	7,6
Механоактивация смеси катализатора и целлюлозы							
Без катализатора	25,7	0	0	0	0	10,5	15,2
$B_2O_3-Al_2O_3$	39,4	15,4	4,8	1,4	0	13,2	4,6

При некаталитическом гидролизе неактивированной целлюлозы при 180 °С преимущественно образуются олигосахариды (7,8 мас. %). В присутствии катализатора  $B_2O_3-Al_2O_3$  наряду с олигосахаридами (17,1 мас. %) образуется заметное количество глюкозы (3,2 мас. %), следы 5-ГМФ и фурфурола.

Механическая активация смеси целлюлозы и катализатора увеличивает конверсию целлюлозы в процессе гидролиза при 180 °С (до 39,4 мас. %), повышает выход глюкозы (до 15,4 мас. %) и 5-ГМФ (до 4,8 мас. %). При этом, содержание олигосахаридов остается достаточно высоким (13,2 мас. %) (таблица 10).

Влияние продолжительности гидролиза на выход и состав продуктов конверсии целлюлозы при 180 °С в отсутствие и в присутствии катализатора  $B_2O_3-Al_2O_3$  иллюстрируется рисунком 28. В процессе некаталитического гидролиза целлюлозы при 180 °С глюкоза не образуется, однако концентрация олигосахаридов постоянно возрастала в течение 7 ч эксперимента. В присутствии катализатора  $B_2O_3-Al_2O_3$  выход глюкозы снижается после первого

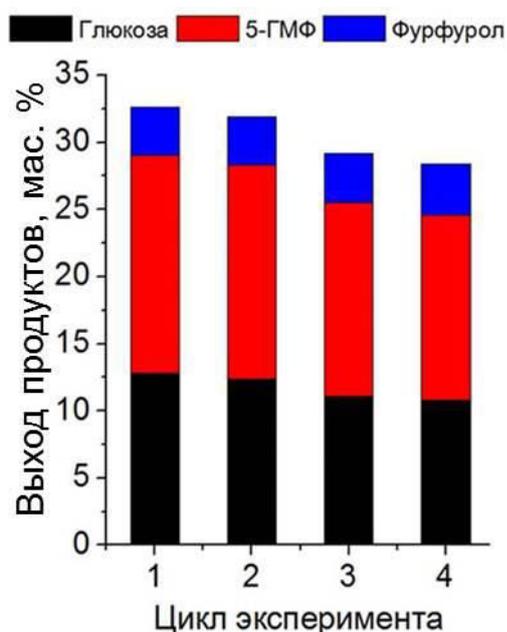
часа эксперимента, а образование 5-ГМФ прекращается после пяти часов, несмотря на продолжающееся образование олигосахаридов.



**Рисунок 28** – Влияние продолжительности процесса гидролиза целлюлозы при 180 °С на выход и состав продуктов: без катализатора (А); катализатор  $V_2O_3-Al_2O_3$  (Б) (целлюлоза — 1 г, катализатор — 0,15 г, гидромодуль — 50, использована механическая активация)

Был проведен эксперимент по повторному использованию катализатора (рисунок 29). После второго цикла эксперимента (10 ч) общий выход основных продуктов практически не снижается по сравнению с первым циклом процесса (5ч). Это указывает на то, что катализатор сохраняет большую часть своих активных центров в течение 10 ч. Установлено, что первоначальная активность катализатора практически полностью восстанавливается после его промывки водой. Вероятной причиной снижения выхода глюкозы после первого часа

эксперимента и прекращения образования 5-ГМФ после пяти часов эксперимента, несмотря на продолжающееся образование олигосахаридов, является негативное влияние олигомеров, накапливающихся в реакционной среде.

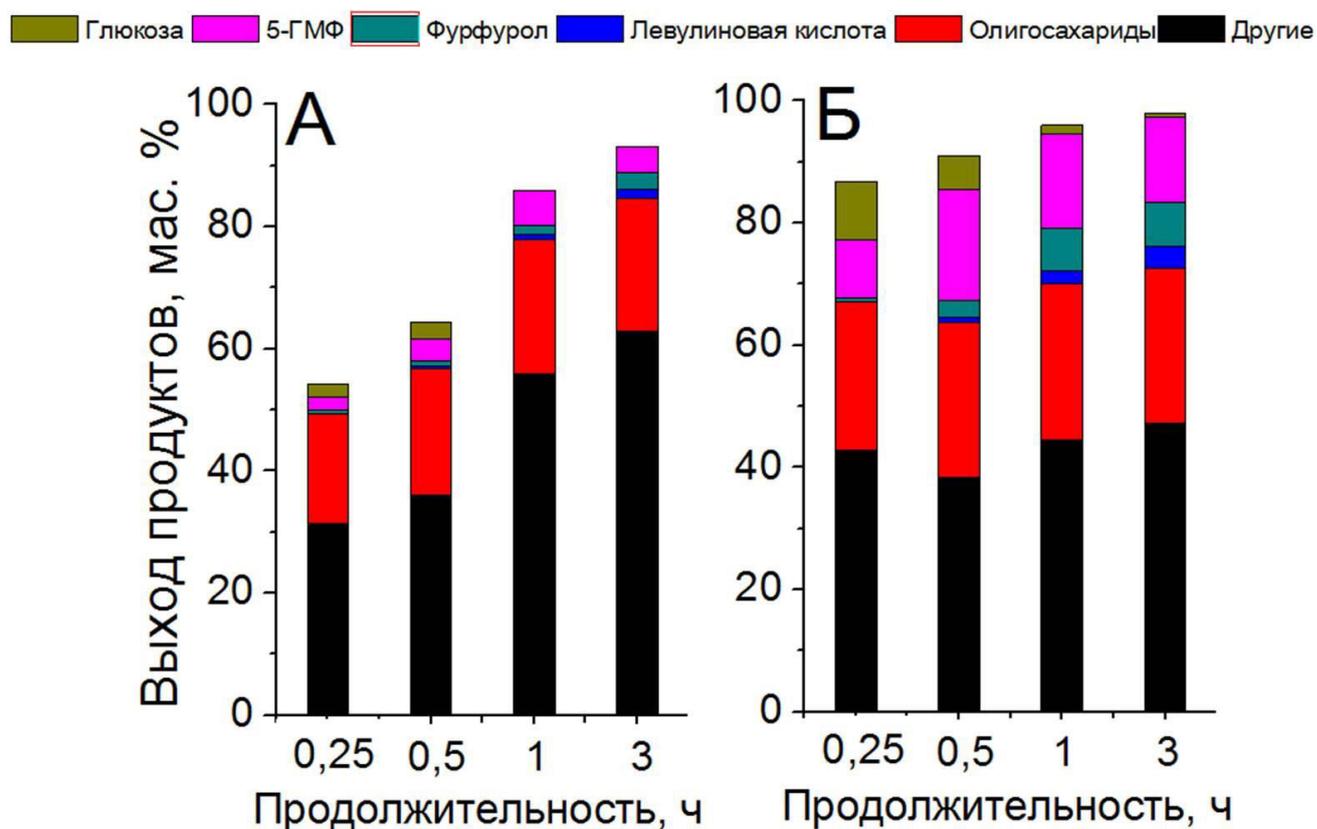


**Рисунок 29** - Цикловые испытания катализатора  $V_2O_3-Al_2O_3$  в процессе гидролиза целлюлозы при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  (целлюлоза — 1 г, катализатор — 0,15 г, гидромодуль — 50). Продолжительность каждого цикла эксперимента — 5 ч

Адсорбция на катализаторе постоянно накапливающихся олигосахаридов приводит к снижению скорости образования глюкозы (и в конечном итоге прекращению образования 5-ГМФ). Следует отметить, что подобное явление было описано в литературе [161]: ниобиевая кислота способна хемосорбировать углеводы и гидролизовать целлобиозу (две глюкозидные единицы с  $\beta$ -1,4 связью), но при взаимодействии с целлогексозой (шесть глюкозидных единиц с  $\beta$ -1,4 связью) реакция гидролиза не наблюдалась.

Повышение температуры гидролиза целлюлозы до  $215\text{ }^\circ\text{C}$  значительно повышает степень конверсии целлюлозы и меняет состав продуктов (рисунок 30). Независимо от присутствия катализатора или

продолжительности процесса содержание не идентифицированных соединений составляет примерно половину всех продуктов гидролиза.



**Рисунок 30** - Влияние продолжительности процесса гидролиза целлюлозы при 215 °С на выход и состав продуктов: без катализатора (А); катализатор  $V_2O_3-Al_2O_3$  (Б) (целлюлоза — 1 г, катализатор — 0,15 г, гидромодуль — 50, использована механическая активация)

В процессе гидролиза целлюлозы при температуре 215 °С в присутствии катализатора  $V_2O_3-Al_2O_3$  наблюдается схожая тенденция уменьшения выхода глюкозы со временем, как и при температуре 180 °С. По-видимому, отравление катализатора накапливающимися олигосахаридами проявляется и при температуре 215 °С.

При повышении температуры некаталитического гидролиза целлюлозы до 215 °С образуется небольшое количество левулиновой кислоты (ЛК). При

использовании катализатора  $V_2O_3-Al_2O_3$  выход ЛК увеличивается в 2-3 раза, в зависимости от продолжительности процесса. При этом также увеличивается выход 5-ГМФ, который является прямым предшественником ЛК. Вероятно, повышенный выход ЛК в присутствии катализатора обусловлен более высокой концентрацией соединения-предшественника - 5-ГМФ.

Выход 5-ГМФ при каталитическом гидролизе целлюлозы при 180 °С возрастает с 4,8 мас. % до 16,3 мас. %, при увеличении продолжительности процесса от 1 до 5 ч (таблица 11). При температуре гидролиза 215 °С выход 5-ГМФ достигает 18,2 мас. % в течение 0,5 ч и снижается до 15,5 и 11,6 мас. %, при увеличении продолжительности процесса до 1 и 3 ч соответственно.

**Таблица 11** – Влияние температуры и продолжительности гидролиза целлюлозы в присутствии катализатора  $V_2O_3-Al_2O_3$  на выход глюкозы и 5-ГМФ

Температура, °С	Продолжительность, ч	Выход, мас. %	
		Глюкоза	5-ГМФ
180	1	15,4	4,8
	3	13,7	14,2
	5	12,8	16,3
215	0,5	5,4	18,2
	1	1,4	15,5
	3	0,7	11,6

Данное исследование показало, что катализатор  $V_2O_3-Al_2O_3$  ускоряет конверсию целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ и ингибирует дальнейшее превращение 5-ГМФ в леулиновую кислоту. Первоначальная активность катализатора практически полностью восстанавливается промывкой водой. Вероятной причиной снижения выхода глюкозы и 5-ГМФ является адсорбция олигосахаридов на поверхности катализатора.

В результате выполненного исследования установлена возможность получения 5-ГМФ с выходом до 18,2 мас. % при гидролизе целлюлозы древесины березы в присутствии экологически безопасного твердого катализатора  $V_2O_5-Al_2O_3$  при температуре 215 °С и продолжительности 0,5 ч.

### **3.6 Получение энтеросорбентов из этаноллигнина березы**

Отсутствие серы в этаноллигнине древесины березы, низкая зольность и высокое содержание гидроксильных групп делают его привлекательным для получения энтеросорбентов. Для удаления нежелательных примесей из этаноллигнина использовали два способа его обработки — водным раствором 0,4 %  $NaHCO_3$  и кипящей водой в течение 30 мин.

Выход энтеросорбентов при обработке  $NaHCO_3$  составил 85,8 % от массы исходного этаноллигнина (9,0 % от массы древесины), при обработке кипящей водой — 90,4 мас. % (9,5 % от массы древесины).

При изучении адсорбционной активности энтеросорбентов использовали в качестве маркеров вещества разной молекулярной массы и химической природы. Йод и метиленовый синий моделируют класс низкомолекулярных токсикантов, а желатин — белковосвязывающую активность в сорбции микроорганизмов, токсинов и белков. В качестве образца сравнения был выбран коммерческий энтеросорбент «Полифепан» (ЗАО «Сайнтек», г. Санкт-Петербург).

Характеристики полученных энтеросорбентов и их сорбционные свойства относительно основных маркеров приведены в таблицах 12 и 13.

**Таблица 12** - Влияние способа обработки этаноллигнина, выделенного из древесины березы, на выход энтеросорбентов, содержание в них водорастворимых веществ и золы

Способ обработки этаноллигнина*	Выход*	Содержание водорастворимых веществ*	Зольность, A <sup>d*</sup>
0,4 % NaHCO <sub>3</sub> , 30 мин	85,8	3,7	0,19
Кипящая вода, 30 мин	90,4	4,1	0,15

\* — мас. %.

Результаты выполненного исследования свидетельствуют о высокой сорбционной активности полученных энтеросорбентов по отношению ко всем веществам-маркерам. Их адсорбционная способность по йоду, характеризующая микропористую структуру сорбента, мало зависит от способа обработки этаноллигнина и находится на уровне образца «Полифепан» (39,8–45,4 %). Однако, энтеросорбенты из этаноллигнина превосходят коммерческий энтеросорбент «Полифепан» по сорбции метиленового синего в 1,5–2,5 раза, по сорбции желатина — в 1,5 раза. Повышенная сорбционная активность энтеросорбентов из этаноллигнина обусловлена наличием в них большого количества кислородсодержащих функциональных групп, способных связываться с различными молекулами.

**Таблица 13** - Сорбционные характеристики энтеросорбентов, полученных из этаноллигнина древесины березы

Энтеросорбент из этаноллигнина	Сорбция маркеров		
	I <sub>2</sub> , %	МС, мг/г	Желатин, мг/г
Получен обработкой 0,4 % NaHCO <sub>3</sub>	45,4	99,4	198,5
Получен обработкой кипящей водой	39,8	75,6	174,3
Коммерческий энтеросорбент «Полифепан» [128]	38,7	44,0	115,0

Согласно фармакологическим нормативам, содержание водорастворимых веществ в энтеросорбентах не должно превышать 5 %. Представленные в таблице 12 данные свидетельствуют о том, что оба образца энтеросорбентов удовлетворяют требованиям фармакопеи на содержание водорастворимых веществ и золы.

### Заключение

С учетом результатов выполненного исследования предложено осуществлять фракционирование древесины березы путем интеграции процессов экстракционного извлечения ксилана, его каталитического гидролиза в ксилозу, экстракционного фракционирования не содержащей геммицеллюлоз древесины на целлюлозу и этаноллигнин, каталитической конверсии целлюлозы в глюкозу или в 5-ГМФ и получения энтеросорбентов из этаноллигнина. Данные о выходе полученных продуктов приведены в таблице 14.

**Таблица 14** - Выход востребованных химических продуктов при экстракционно-каталитическом фракционировании древесины березы

Продукт	Выход, мас. % *
Ксилан	23,0
Ксилоза	14,3
Целлюлоза	35,3
Глюкоза	12,7
5-ГМФ	6,4
Энтеросорбенты	9,0-9,5

\* — от абсолютно сухой древесины

Продукты, полученные экстракционно-каталитическим фракционированием биомассы древесины березы, востребованы в органическом синтезе, медицине, ветеринарии и других областях.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан новый экстракционно-каталитический метод фракционирования биомассы древесины березы с получением ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфура и энтеросорбентов, основанный на интеграции процессов экстракционного выделения ксилана 4 % NaOH при 25 °С, целлюлозы и этаноллигнина 60 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH при 190 °С, каталитического гидролиза ксилана в ксилозу в присутствии твердого кислотного катализатора Amberlyst-15 при 130 °С, каталитической конверсии целлюлозы в глюкозу или 5-гидроксиметилфурфура в присутствии твердого кислотного катализатора SBA-15 или твердого кислотного катализатора В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub> при 150 °С и 215 °С соответственно и получения энтеросорбентов обработкой этаноллигнина 0,4 % NaHCO<sub>3</sub> при 25 °С или водой при 95 °С.

2. Установлены оптимальные условия гидролиза, выделенного из древесины березы, ксилана до ксилозы в присутствии твердого кислотного катализатора Amberlyst-15. Полученные результаты демонстрируют возможность применения в процессе гидролиза ксилана экологически безопасного твердого катализатора Amberlyst-15 вместо токсичного и коррозионно-активного сернокислотного катализатора.

3. Установлено, что в процессе гидролиза целлюлозы до глюкозы при температуре 150 °С эффективность действия твердых кислотных катализаторов возрастает в следующем ряду: Сибунит < Nafion<sup>®</sup>N551PW < SBA-15. Хотя катализатор SBA-15, содержащий SO<sub>3</sub>H-группы, проявляет более высокую активность, чем катализатор на основе кислотного модифицированного углеродного материала Сибунит и катализатор Nafion<sup>®</sup>N551PW, однако менее устойчив к дезактивации в процессе гидролиза целлюлозы.

4. Впервые установлена возможность использования твердого кислотного катализатора В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub> для повышения выхода 5-гидроксиметилфурфура при конверсии целлюлозы березы в водной среде при 215 °С. Использование

механической активации смеси целлюлоза-катализатор при оптимальных условиях процесса (температура 215 °С, продолжительность 0,5 ч) позволяет получить 5-гидроксиметилфурфурол с выходом 18,2 % от массы целлюлозы благодаря значительному снижению скорости его дальнейшей конверсии в левулиновую кислоту. Наблюдаемое снижение активности катализатора в процессе гидролиза вероятно обусловлено адсорбцией олигосахаридов на его поверхности, однако первоначальная активность полностью восстанавливается после промывки катализатора водой.

5. С использованием методов ГХ, ВЭЖХ, ИКС, 2D и <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии, ГПХ, РФА, СЭМ и химического анализа установлен состав и строение продуктов экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы: ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола, этанолигнина, энтеросорбентов. Продукты экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы по физико-химическим характеристикам соответствуют образцам, полученными традиционными методами. Энтеросорбенты из этанолигнина березы по сорбционной способности превышают коммерческие, производимые из гидролизного лигнина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aziz T., Farid A., Haq F., Kiran M., Ullah A., Zhang K., Li C., Ghazanfar S., Sun H., Ullah R., Ali A., Muzammal M., Shah M., Akhtar N., Selim S., Hagagy N., Samy M. Al Jaouni S. K. A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications // *Polymers*. - 2022. - V. 14. - N. 15. - P. 3206.
2. Yabushita M., Kobayashi H., Fukuoka A. Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals // *Applied Catalysis B Environmental*. - 2014. - V. 145. - P. 1-9.
3. DemİRbaŞ A. Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass // *Energy Sources*. - 2005. - V. 27. - N. 4. - P. 327-337.
4. Яценкова О. В., Скрипников А. М., Карачаров А. А., Мазурова Е. В., Воробьев С. А., Кузнецов Б. Н. Новый метод получения микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели // *Химия растительного сырья*. - 2020. - №. 1. - С. 303-314.
5. Zhang M., Bobokalonov J., Dzhonmurodov A., Xiang Z. Optimizing yield and chemical compositions of dimethylsulfoxide-extracted birchwood xylan // *Journal of Bioresources and Bioproducts*. - 2022. - V. 7. - N. 3. - P. 211-219.
6. Delbecq F., Wang Y., Muralidhara A., El Ouardi K., Marlair G., Len C. Hydrolysis of Hemicellulose and Derivatives—A Review of Recent Advances in the Production of Furfural // *Frontiers in Chemistry*. - 2018. - V. 6.
7. Ji X.-J., Huang H., Nie Z.-K., Qu L., Xu Q., Tsao G. Fuels and Chemicals from Hemicellulose Sugars // *Advances in biochemical engineering/biotechnology*. - 2012. - V. 128. - P. 199-224.
8. Delgado Arcaño Y., Valmaña García O. D., Mandelli D., Carvalho W. A., Magalhães Pontes L. A. Xylitol: A review on the progress and challenges of its production by chemical route // *Catalysis Today*. - 2020. - V. 344. - N. - P. 2-14.

9. Mäki-Arvela P., Salmi T., Holmbom B., Willför S., Murzin D. Y. Synthesis of Sugars by Hydrolysis of Hemicelluloses- A Review // *Chemical Reviews*. - 2011. - V. 111. - N. 9. - P. 5638-5666.

10. Huang Y.-B., Fu Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts // *Green Chemistry*. - 2013. - V. 15. - N. 5. - P. 1095-1111.

11. Субботин И. А., Брюханов А. Ю. Современные технологии энергетического использования возобновляемого сырья // *Международный научно-исследовательский журнал*. - 2013. - №. 8 (15). - С. 116-118.

12. Zhu J., Jiao N., Cheng J., Zhang H., Xu G., Xu Y., Zhu J. Y. Integrated process for the co-production of bioethanol, furfural, and lignin nanoparticles from birch wood via acid hydrotropic fractionation // *Renewable Energy*. - 2023. - V. 204. - P. 176-184.

13. Rusanen A., Lappalainen K., Kärkkäinen J., Tuuttila T., Mikola M., Lassi U. Selective hemicellulose hydrolysis of Scots pine sawdust // *Biomass Conversion and Biorefinery*. - 2019. - V. 9. - N. 2. - P. 283-291.

14. Musule R., Alarcón-Gutiérrez E., Houbroun E. P., Bárcenas-Pazos G. M., del Rosario Pineda-López M., Domínguez Z., Sánchez-Velásquez L. R. Chemical composition of lignocellulosic biomass in the wood of *Abies religiosa* across an altitudinal gradient // *Journal of Wood Science*. - 2016. - V. 62. - N. 6. - P. 537-547.

15. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Levdansky V. A., Ivanchenko N. M., Pestunov A. V., Djakovitch L., Pinel C. Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials // *Wood Science and Technology*. - 2018. - V. 52. - N. 5. - P. 1377-1394.

16. Borovkova V. S., Malyar Y. N., Sudakova I. G., Chudina A. I., Zimonin D. V., Skripnikov A. M., Miroshnikova A. V., Ionin V. A., Kazachenko A. S., Sychev V. V., Ponomarev I. S., Issaoui N. Composition and Structure of Aspen (*Pópulus trémula*) Hemicelluloses Obtained by Oxidative Delignification // *Polymers*. - 2022. - V. 14. - N. 21. - P. 4521.

17. Xiaoxu S., Meng Z., ZJ P.Donghai W. Preliminary study on pretreatment of poplar wood for biofuel production // *Biofuels*. - 2015. - V. 3. - N. 5. - P. 525-533.
18. Gautam S. P., Bundela P. S., Pandey A., Jamaluddin J., Awasthi M. K.Sarsaiya S. A review on systematic study of cellulose // *Journal of Applied and Natural Science*. - 2010. - V. 2. - P. 330-343.
19. Hallac B. B.Ragauskas A. J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. - 2011. - V. 5. - N. 2. - P. 215-225.
20. Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J.Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // *Chemical Society Reviews*. - 2011. - V. 40. - N. 7. - P. 3941-3994.
21. Rao J., Lv Z., Chen G.Peng F. Hemicellulose: Structure, chemical modification, and application // *Progress in Polymer Science*. - 2023. - V. 140. - P. 101675.
22. Hu, L., Fang, X., Du, M., Luo, F., Guo, S. Hemicellulose-Based Polymers Processing and Application // *American Journal of Plant Sciences*. – 2020. – V. 11. – P. 2066-2079.
23. Tian X., Fang Z., Smith R. L., Wu Z.Liu M. Properties, Chemical Characteristics and Application of Lignin and Its Derivatives // *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin* / eds. Fang, Z.Smith, J. R. L. - Singapore: Springer Singapore, 2016. - P. 3-33.
24. Karthäuser J., Biziks V., Mai C.Militz H. Lignin and Lignin-Derived Compounds for Wood Applications—A Review // *Molecules*. - 2021. - V. 26. - N. 9. - P. 2533.
25. Tursi A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion // *Biofuel Research Journal*. - 2019. - V. 6. - P. 962-979.
26. Bajpai P. Biorefinery in the Pulp and Paper Industry // *Biorefinery in the Pulp and Paper Industry*. - 2013. - P. 103.

27. Shen X.Sun R. Recent advances in lignocellulose prior-fractionation for biomaterials, biochemicals, and bioenergy // Carbohydrate Polymers. - 2021. - V. 261. - N. 117884. - P. 3.
28. Rowell R. M. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition // CRC Press. - 2012. – P 703.
29. Bian J., Peng F., Peng X.-P., Xu F., Sun R.-C.Kennedy J. F. Isolation of hemicelluloses from sugarcane bagasse at different temperatures: Structure and properties // Carbohydrate Polymers. - 2012. - V. 88. - N. 2. - P. 638-645.
30. Brienzo M., Siqueira A. F.Milagres A. M. F. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction // Biochemical Engineering Journal. - 2009. - V. 46. - N. 2. - P. 199-204.
31. Jin X., Hu Z., Wu S., Song T., Yue F.Xiang Z. Promoting the Material Properties of Xylan-Type Hemicelluloses from the Extraction Step // Carbohydrate Polymers. - 2019. - V. 215. - P. 235-245.
32. Huang F.Ragauskas A. Extraction of Hemicellulose from Loblolly Pine Woodchips and Subsequent Kraft Pulping // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2013. - V. 52. - N. 4. - P. 1743-1749.
33. Haimer E., Wendland M., Potthast A., Henniges U., Rosenau T.Liebner F. Controlled precipitation and purification of hemicellulose from DMSO and DMSO/water mixtures by carbon dioxide as anti-solvent // The Journal of Supercritical Fluids. - 2010. - V. 53. - N. 1. - P. 121-130.
34. Froschauer C., Hummel M., Iakovlev M., Roselli A., Schottenberger H.Sixta H. Separation of Hemicellulose and Cellulose from Wood Pulp by Means of Ionic Liquid/Cosolvent Systems // Biomacromolecules. - 2013. - V. 14. - N. 6. - P. 1741-1750.
35. Li Z., Qin M., Xu C.Chen X. Hot water extraction of hemicelluloses from aspen wood chips of different sizes // Bioresources. - 2013. - V. 8. - N. 4. - P. 5690-5700.

36. Kusema B., Xu C., Mäki-Arvela P., Willför S., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. Kinetics of Acid Hydrolysis of Arabinogalactans // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. - 2010. - V. 8. - P. 1-18.
37. Stephen A. M., Phillips G. O.P.A W. Food polysaccharides and their applications // CRC. Taylor and Francis Group. Boca Raton, London, NW. - 2006. - P. 734.
38. Hussain M., Hassan D. M., Shaik N.Iqbal Z. Role of Galactose in human health and disease // *Central European Journal of Medicine*. - 2012. - V. 7. - P. 408 - 419
39. Helanto M., Kiviharju K., Granström T., Leisola M., Nyssölä A. Biotechnological production of L-ribose from L-arabinose // *Applied Microbiology and Biotechnology*. - 2009. - V. 83. - P. 77-83.
40. Sjostrom E. Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. Second edition. // San Diego: Academic press. - 1993. - P. 292.
41. Hu X., Shi Y., Zhang P., Miao M., Zhang T., Jiang B. d-Mannose: Properties, Production, and Applications: An Overview // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. - 2016. - V. 15. - N. 4. - P. 773-785.
42. Wang P., Zheng Y., Li Y., Shen J., Dan M., Wang D. Recent advances in biotransformation, extraction and green production of D-mannose // *Current Research in Food Science*. - 2022. - V. 5. - P. 49-56.
43. Heisig C., Glotzbach C., Schirrmeister S., Turek T. Selective Hydrogenolysis of Biomass-Derived Xylitol to Glycols: Reaction Network and Kinetics // *Chemical Engineering & Technology*. - 2021. - V. 44. - N. 4. - P. 761-772.
44. Dashtban M. Production of furfural: overview and challenges // *Journal of science & technology for forest products and processes*. - 2012. - V. 2. - P. 44-53.
45. Pileidis F., Titirici M. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass // *ChemSusChem*. - 2016. - V. 9. - N. 6 - P. 562-582.

46. Adeleye A., Louis H., Akakuru O., Enudi O. C. Michael D. A Review on the conversion of levulinic acid and its esters to various useful chemicals // *AIMS Energy*. - 2019. - V. 7. - P. 165-185.

47. Dussan K., Girisuta B., Haverty D., Leahy J. J. Hayes M. H. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid // *Carbohydr Polym.* - 2014. - V. 111. - P. 374-384.

48. Ma R., Xu Y. Zhang X. Catalytic Oxidation of Biorefinery Lignin to Value-added Chemicals to Support Sustainable Biofuel Production // *ChemSusChem*. - 2015. - V. 8. - N. 1. - P. 24-51.

49. Ramadoss G. Muthukumar K. Influence of dual salt on the pretreatment of sugarcane bagasse with hydrogen peroxide for bioethanol production // *Chemical Engineering Journal*. - 2015. - V. 260. - P. 178-187.

50. Петропавловский Г. А. Котельникова Н. Е. Микрокристаллическая целлюлоза (обзор) // *Химия древесины* - 1979. - №. 6. - С. 3-21.

51. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и область применения (обзор) // *Химия растительного сырья* – 2013. - №. 3. – С. 33-41.

52. Wyman C., Decker S., Himmel M., Brady J., Skopec C. Viikari L. Hydrolysis of Cellulose and Hemicellulose // *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. - 2005. - V. 1. - P. 1023-1062.

53. Hu L., Lin L., Wu Z., Zhou S. Liu S. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2015. - V. 174-175. - P. 225-243.

54. Hamelinck C. Hooijdonk G. Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term // *Biomass and Bioenergy*. - 2005. - V. 28. - P. 384-410.

55. Zakzeski J., Bruijninx P. C. A., Jongerius A. L. Weckhuysen B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals // *Chemical Reviews*. - 2010. - V. 110. - N. 6. - P. 3552-3599.

56. Chio C., Sain M. Qin W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2019. - V. 107. - P. 232-249.

57. Pandey M. P. Kim C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods // Chemical Engineering & Technology. - 2011. - V. 34. - N. 1. - P. 29-41.

58. Ye K., Liu Y., Wu S. Zhuang J. A review for lignin valorization: Challenges and perspectives in catalytic hydrogenolysis // Industrial Crops and Products. - 2021. - V. 172. - N. - P. 114008.

59. Huang X., Korányi T. I., Boot M. D. Hensen E. J. M. Catalytic Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol // ChemSusChem. - 2014. - V. 7. - N. 8. - P. 2276-2288.

60. Wang H., Pu Y., Ragauskas A. Yang B. From lignin to valuable products- strategies, challenges, and prospects // Bioresour Technol. - 2019. - V. 271. - P. 449-461.

61. Wang H., Tucker M. Ji Y. Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review // Journal of Applied Chemistry. - 2013. - V. 2013. - N. - P. 838645.

62. Guan W., Tsang C. W., Lin C. S. K., Len C., Hu H. Liang C. A review on high catalytic efficiency of solid acid catalysts for lignin valorization // Bioresour Technol. - 2020. - V. 298. - N. 122432. - P. 14.

63. Hepditch M. M. Thring R. W. Degradation of solvolysis lignin using Lewis acid catalysts // The Canadian Journal of Chemical Engineering. - 2000. - V. 78. - N. 1. - P. 226-231.

64. Zheng Y., Pan Z. Zhang R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production // International Journal of Agricultural and Biological Engineering. - 2009. - V. 2. - P. 51-68.

65. Роговин З. А. Химия целлюлозы // Москва. "Химия". - 1972. - С. 520.

66. Vilcocq L., Castilho P., Carvalheiro F., Duarte L. Hydrolysis of Oligosaccharides Over Solid Acid Catalysts: A Review // *ChemSusChem*. - 2014. - V. 7. - N. 4 - P. 1010-1019.

67. Kusema B. T., Tönno T., Mäki-Arvela P., Salmi T., Willför S., Holmbom B., Murzin D. Y. Acid hydrolysis of O-acetyl-galactoglucomannan // *Catalysis Science & Technology*. - 2013. - V. 3. - N. 1. - P. 116-122.

68. Hilpmann G., Becher N., Pahner F. A., Kusema B., Mäki-Arvela P., Lange R., Murzin D. Y., Salmi T. Acid hydrolysis of xylan // *Catalysis Today*. - 2016. - V. 259. - N. - P. 376-380.

69. Bhaumik P., Dhepe P. L. Chapter 1 Conversion of Biomass into Sugars // *Biomass Sugars for Non-Fuel Applications* / eds. - The Royal Society of Chemistry, 2016. - P. 1-53.

70. Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Данилов В. Г., Тарабанько В. Е. Получение химических продуктов из древесины березы методами каталитического окисления и кислотного катализа // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2005. – Т. 4. - С. 531-539.

71. Bose S. K., Barber V. A., Alves E. F., Kiemle D. J., Stipanovic A. J., Francis R. C. An improved method for the hydrolysis of hardwood carbohydrates to monomers // *Carbohydrate Polymers*. - 2009. - V. 78. - N. 3. - P. 396-401.

72. Borrega M., Nieminen K., Sixta H. Degradation kinetics of the main carbohydrates in birch wood during hot water extraction in a batch reactor at elevated temperatures // *Bioresource technology*. - 2011. - V. 102. - N. 22. - P. 10724-10732.

73. Swatloski R. P., Spear S. K., Holbrey J. D., Rogers R. D. Dissolution of cellulose with ionic liquids // *Journal of the American Chemical Society*. - 2002. - V. 124. - N. 18. - P. 4974-4975.

74. Ding Z.-D., Chi Z., Gu W.-X., Gu S.-M., Liu J.-H., Wang H.-J. Theoretical and experimental investigation on dissolution and regeneration of cellulose in ionic liquid // *Carbohydrate Polymers*. - 2012. - V. 89. - N. 1. - P. 7-16.

75. Gupta K. M., Hu Z.Jiang J. Cellulose regeneration from a cellulose/ionic liquid mixture: the role of anti-solvents // RSC Advances. - 2013. - V. 3. - N. 31. - P. 12794-12801.

76. Huo F., Liu Z.Wang W. Cosolvent or Antisolvent? A Molecular View of the Interface between Ionic Liquids and Cellulose upon Addition of Another Molecular Solvent // The Journal of Physical Chemistry B. - 2013. - V. 117. - N. 39. - P. 11780-11792.

77. Kim S.-J., Dwiatmoko A. A., Choi J. W., Suh Y.-W., Suh D. J.Oh M. Cellulose pretreatment with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride for solid acid-catalyzed hydrolysis // Bioresource technology. - 2010. - V. 101. - N. 21. - P. 8273-8279.

78. Onda A., Ochi T.Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts // Green Chemistry. - 2008. - V. 10. – P 1033-1037.

79. Li X., Jiang Y., Shuai L., Wang L., Meng L.Mu X. Sulfonated copolymers with SO<sub>3</sub>H and COOH groups for the hydrolysis of polysaccharides // Journal of Materials Chemistry. - 2012. - V. 22. - N. 4. - P. 1283-1289.

80. Cintas P.Luche J. L. Green chemistry: The sonochemical approach // Green Chemistry. - 1999. - V. 1. - N. 3. - P. 115-125.

81. Zhang Y. Q., Fu E. H.Liang J. H. Effect of Ultrasonic Waves on the Saccharification Processes of Lignocellulose // Chemical Engineering & Technology. - 2008. - V. 31. - N. 10. - P. 1510-1515.

82. Karimi M., Jenkins B.Stroeve P. Ultrasound irradiation in the production of ethanol from biomass // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2014. - V. 40. - P. 400-421.

83. Mikkola J.-P., Kirilin A., Tuuf J.-C., Pranovich A., Holmbom B., Kustov L. M., Murzin D. Y.Salmi T. Ultrasound enhancement of cellulose processing in ionic liquids: from dissolution towards functionalization // Green Chemistry. - 2007. - V. 9. - N. 11. - P. 1229-1237.

84. Sun N., Rahman M., Qin Y., Maxim M. L., Rodríguez H. Rogers R. D. Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate // *Green Chemistry*. - 2009. - V. 11. - N. 5. - P. 646-655.
85. Aliyu M. Hephher M. J. Effects of ultrasound energy on degradation of cellulose material // *Ultrasonics Sonochemistry*. - 2000. - V. 7. - N. 4. - P. 265-268.
86. Lin Y.-C. Huber G. W. The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion // *Energy & Environmental Science*. - 2009. - V. 2. - N. 1. - P. 68-80.
87. Pérez-Ramírez J., Christensen C. H., Egeblad K., Christensen C. H. Groen J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design // *Chemical Society Reviews*. - 2008. - V. 37. - N. 11. - P. 2530-2542.
88. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. // Новосибирск: Издательство СО РАН - 2002. - С. 414.
89. Degirmenci V., Uner D., Cinlar B., Shanks B., Yilmaz A., van Santen R. Hensen E. Sulfated Zirconia Modified SBA15 Catalysts for Cellobiose Hydrolysis // *Catalysis Letters*. - 2011. - V. 141. - P. 33-42.
90. Takagaki A., Nishimura M., Nishimura S. Ebitani K. ChemInform Abstract: Hydrolysis of Sugars Using Magnetic Silica Nanoparticles with Sulfonic Acid Groups // *ChemInform*. - 2012. - V. 40. - N. 10 - P. 1195-1197.
91. Zhao D. Y., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B. Stucky G. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica With Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // *Science (New York, N.Y.)*. - 1998. - V. 279. - P. 548-552.
92. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B. Schlenker J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *J. Am. Chem. Soc.* - 1992. - V. 114. - P. 114.

93. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures // *Chemical Communications*. - 2010. - V. 46. - N. 37. - P. 6935-6937.

94. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH Groups // *Journal of the American Chemical Society*. - 2008. - V. 130. - P. 12787-12793.

95. Громов Н. В., Таран О. П., Яценко Д. А., Аюпов А. Б., Лоппине-Серани А., Амони С., Агабеков В. Е. Разработка сульфированных катализаторов на основе графитоподобного углеродного материала сибунит для гидролиза целлюлозы // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия*. - 2014. - Т. 7. - №. 1. - С. 87-99.

96. Kusema B. T., Hilmann G., Mäki-Arvela P., Willför S., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. Y. Selective Hydrolysis of Arabinogalactan into Arabinose and Galactose Over Heterogeneous Catalysts // *Catalysis Letters*. - 2011. - V. 141. - N. 3. - P. 408-412.

97. Sychev V. V., Malyar Y. N., Skripnikov A. M., Trotsky Y. A., Zaitseva Y. N., Eremina A. O., Borovkova V. S., Taran O. P. Larix Sibirica Arabinogalactan Hydrolysis over Zr-SBA-15; Depolymerization Insight // *Molecules*. - 2022. V. 27. - P. 8756.

98. Ormsby R., Kastner J. R., Miller J. Hemicellulose hydrolysis using solid acid catalysts generated from biochar // *Catalysis Today*. - 2012. - V. 190. - N. 1. - P. 89-97.

99. Li S., Qian E. W., Shibata T., Hosomi M. Catalytic Hydrothermal Saccharification of Rice Straw Using Mesoporous Silica-based Solid Acid Catalysts // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. - 2012. - V. 55. - N. 4. - P. 250-260.

100. Chareonlimkun A., Champreda V., Shotipruk A., Laosiripojana N. Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed

water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts // *Fuel*. - 2010. - V. 89. - N. 10. - P. 2873-2880.

101. Zhou L., Shi M., Cai Q., Wu L., Hu X., Yang X., Chen C. Xu J. Hydrolysis of hemicellulose catalyzed by hierarchical H-USY zeolites – The role of acidity and pore structure // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2013. - V. 169. - P. 54-59.

102. Sahu R. Dhepe P. A One-Pot Method for the Selective Conversion of Hemicellulose from Crop Waste into C5 Sugars and Furfural by Using Solid Acid Catalysts // *ChemSusChem*. - 2012. - V. 5. - P. 751-761.

103. Carà P. D., Pagliaro M., Elmekawy A., Brown D. R., Verschuren P., Shiju N. R. Rothenberg G. Hemicellulose hydrolysis catalysed by solid acids // *Catalysis Science & Technology*. - 2013. - V. 3. - N. 8. - P. 2057-2061.

104. Rinaldi R., Palkovits R. Schüth F. Depolymerization of Cellulose Using Solid Catalysts in Ionic Liquids // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2008. - V. 47. - N. 42. - P. 8047-8050.

105. Hegner J., Pereira K. C., DeBoef B. Lucht B. L. Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis // *Tetrahedron Letters*. - 2010. - V. 51. - N. 17. - P. 2356-2358.

106. Shuai L. Pan X. Hydrolysis of cellulose by cellulase-mimetic solid catalyst // *Energy & Environmental Science*. - 2012. - V. 5. - N. 5. - P. 6889-6894.

107. Takagaki A., Tagusagawa C. Domen K. Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst // *Chemical Communications*. - 2008. - N. 42. - P. 5363-5365.

108. Zhang F., Deng X., Fang Z., Zeng H., Tian X. Kozinski J. A. Hydrolysis of microcrystalline cellulose over Zn-Ca-Fe oxide catalyst // *Shiyou Huagong/Petrochemical Technology*. - 2011. - V. 40. - P. 43-48.

109. Gliozzi G., Innorta A., Mancini A., Bortolo R., Perego C., Ricci M. Cavani F. Zr/P/O catalyst for the direct acid chemo-hydrolysis of non-pretreated

microcrystalline cellulose and softwood sawdust // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2014. - V. 145. - P. 24-33.

110. Van de Vyver S., Peng L., Geboers J., Schepers H., de Clippel F., Gommaes C. J., Goderis B., Jacobs P. A.Sels B. F. Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose // *Green Chemistry*. - 2010. - V. 12. - N. 9. - P. 1560-1563.

111. Lai D.-m., Deng L., Guo Q.-x.Fu Y. Hydrolysis of biomass by magnetic solid acid // *Energy & Environmental Science*. - 2011. - V. 4. - N. 9. - P. 3552-3557.

112. Zhao X., Wang J., Chen C., Huang Y., Wang A.Zhang T. Graphene oxide for cellulose hydrolysis: how it works as a highly active catalyst? // *Chemical Communications*. - 2014. - V. 50. - N. 26. - P. 3439-3442.

113. Guo H., Qi X., Li L.Smith R. L. Hydrolysis of cellulose over functionalized glucose-derived carbon catalyst in ionic liquid // *Bioresource technology*. - 2012. - V. 116. - P. 355-359.

114. Liu M., Jia S., Gong Y., Song C.Guo X. Effective Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Sulfonated Sugar-Derived Carbon in an Ionic Liquid // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2013. - V. 52. - N. 24. - P. 8167-8173.

115. Zhang F.Fang Z. Hydrolysis of cellulose to glucose at the low temperature of 423K with  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -based solid catalyst // *Bioresource technology*. - 2012. - V. 124. - P. 440-445.

116. Tong D. S., Xia X., Luo X. P., Wu L. M., Lin C. X., Yu W. H., Zhou C. H.Zhong Z. K. Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts // *Applied Clay Science*. - 2013. - V. 74. - P. 147-153.

117. Akiyama G., Matsuda R., Sato H., Takata M.Kitagawa S. Cellulose Hydrolysis by a New Porous Coordination Polymer Decorated with Sulfonic Acid Functional Groups // *Advanced Materials*. - 2011. - V. 23. - N. 29. - P. 3294-3297.

118. Novikova S. Kirik S. Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15 // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2010. - V. 133. - P. 124-133.

119. Козлова С. А., Парфенов В. А., Кирик С. Д. Сорбционные свойства мезопористых силикатов, функционализированных тиольными группами // Журнал Сибирского Федерального Университета. Техника и технологии. - 2015. - Т. 8. - №. 4. - С. 494-506.
120. Song S. W., Hidajat K., Kawi S. Functionalized SBA-15 Materials as Carriers for Controlled Drug Delivery: Influence of Surface Properties on Matrix–Drug Interactions // *Langmuir*. - 2005. - V. 21. - N. 21. - P. 9568-9575.
121. Melero J. A., van Grieken R., Morales G. Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials // *Chemical Reviews*. - 2006. - V. 106. - N. 9. - P. 3790-3812.
122. Романенко А. В., Симонов П. А., Углеродные материалы и их физико-химические свойства // *Промышленный катализ в лекциях*. - 2007. - №. 7- С. 128.
123. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Descorme C., Besson M., Parmon V. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized Sibunit samples // *Catalysis in Industry*. - 2010. - V. 2. - P. 381-386.
124. Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Карпова Т. Р., Моисеенко М. А., Михайлова М. С., Чумаченко Ю. А., Скорплюк А. А., Гуляева Т. И., Арбузов А. Б., Леонтьева Н. Н., Дроздов В. А. Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2011. - Т. 19. - С. 87-95.
125. Ayeni A. O., Adeeyo O., Obanla O., Oladimeji T. Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of an economically viable method suitable for woody and non-woody biomass // *American Journal of Engineering Research*. - 2015. - V. 4. - P. 14-19.

126. Торгашов В. И., Соловьева Л. В., Зубец О. В., Капуцкий Ф. Н. Получение ксилана фармацевтического качества из древесины березы // Вестник БГУ. Серия 2: Химия, Биология, География. - 2014. - №. 1 - С. 21-26.
127. Quesada-Medina J., Cremades F., Olivares Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the  $\delta$ -value theory // Bioresource technology. - 2010. - V. 101. - P. 8252-8260.
128. Гарынцева Н. В., Судакова И. Г., Кузнецов Б. Н. Свойства энтеросорбентов, полученных из уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы // Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. - 2011. - Т. 2. - №. 4. - С. 121-126.
129. Ruiz-Matute A., Hernandez-Hernandez O., Rodríguez-Sánchez S., Sanz M., Martínez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses // Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences. - 2010. - V. 879. - P. 1226-1240.
130. Zhang W., Johnson A. M., Barone J. R., Renneckar S. Reducing the heterogeneity of xylan through processing // Carbohydrate Polymers. - 2016. - V. 150. - P. 250-258.
131. Liu H.-M., Li Y.-R., Wu M., Yin H.-S., Wang X.-D. Two-step isolation of hemicelluloses from Chinese quince fruit: Effect of hydrothermal treatment on structural features // Industrial Crops and Products. - 2018. - V. 111. - P. 615-624.
132. Liu H.-M., Wang F.-Y., Liu Y.-L. Hot-compressed water extraction of polysaccharides from soy hulls // Food Chemistry. - 2016. - V. 202. - P. 104-109.
133. Rashid R., Ejaz U., Ali F. I., Hashmi I. A., Bari A., Liu J., Wang L., Fu P., Sohail M. Combined pretreatment of sugarcane bagasse using alkali and ionic liquid to increase hemicellulose content and xylanase production // BMC Biotechnology. - 2020. - V. 20. - N. 1. - P. 64.
134. Naidu D. S., Hlangothi S. P., John M. J. Bio-based products from xylan: A review // Carbohydrate Polymers. - 2018. - V. 179. - N. - P. 28-41.

135. Zhang K., Pei Z. Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review // *Bioresour Technol.* - 2016. - V. 199. - P. 21-33.
136. Andreo-Martínez P., Ortiz-Martínez V. M., García-Martínez N., Hernández-Fernández F. J., de los Ríos A. P. Quesada-Medina J. A simple fractionation method and GPC analysis of organosolv extracts obtained from lignocellulosic materials // *Biomass Conversion and Biorefinery.* - 2021. - V. 11. - N. 5. - P. 1807-1821.
137. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Chudina A. I., Garyntseva N. V., Kazachenko A. S., Skripnikov A. M., Malyar Y. N., Ivanov I. P. Fractionation of birch wood biomass into valuable chemicals by the extraction and catalytic processes // *Biomass Conversion and Biorefinery.* - 2022. - V. 14. - P. 2341-2355.
138. Kuznetsov B.N., Garyntseva N.V, Sudakova I.G., Skripnikov A.M., Pestunov A.V. Heterogeneous Catalytic Fractionation of Birch-Wood Biomass In to a Microcrystalline Cellulose, Xylose and Enterosorbents // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry.* - 2022. - V. 48. - N. 7. - P. 1476–1485.
139. Yatsenkova O. V., Chudina A. I., Kozlova S. A., Skripnikov A. M., Taran O. P., Chesnokov N. V. Kuznetsov B. N. Influence of The nature of acid solid catalysts on their activity in the hydrolysis of sucrose and cellulose // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* - 2014. - V. 2. - N. 7. - P. 226-235.
140. Tarabanko N. V., Baryshnikov S. V., Kazachenko A. S., Miroshnikova A. V., Skripnikov A. M., Lavrenov A. V., Taran O. P., Kuznetsov B. N. Hydrothermal hydrolysis of microcrystalline cellulose from birch wood catalyzed by  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$  mixed oxides // *Wood Science and Technology.* - 2022. - V. 56. - N. 2. - P. 437-457.
141. Corradini F. A. S., Baldez T. O., Milessi T. S. S., Tardioli P. W., Ferreira A. G., de Campos Giordano R. de L.C. Giordano R. Eucalyptus xylan: An in-house-produced substrate for xylanase evaluation to substitute birchwood xylan // *Carbohydrate Polymers.* - 2018. - V. 197. - P. 167-173.

142. Gabriellii I., Gatenholm P., Glasser W. G., Jain R. K., Kenne L. Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood // *Carbohydrate Polymers*. - 2000. - V. 43. - N. 4. - P. 367-374.
143. Пен Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion // Красноярск: СибГТУ. - 2014. - С. 293.
144. Fan M., Dai D., Huang B. 3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres // *Fourier Transform-Materials Analysis*. - 2012. - P. 44-69.
145. French A., Condon B., Concha M. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II // *Carbohydrate Polymers*. - 2016. - V. 135. - P. 1-9.
146. Park S., Baker J. O., Himmel M. E., Parilla P. A., Johnson D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnology for biofuels*. - 2010. - V. 3. - N. 1. - P. 10.
147. Shi Z., Xu G., Deng J., Dong M., Murugadoss V., Liu C., Shao Q., Wu S., Guo Z. Structural characterization of lignin from *D. sinicus* by FTIR and NMR techniques // *Green Chemistry Letters and Reviews*. - 2019. - V. 12. - P. 235-243.
148. Pu Y., Cao S., Ragauskas A. Application of Quantitative  $(^{31}\text{P})$  NMR in Biomass Lignin and Biofuel Precursors Characterization // *Energy & Environmental Science*. - 2011. - V. 4. - P. 3154-3160.
149. Fițișău I. F., Peter F., Boeriu C. G. Structural analysis of lignins from different sources // *World Acad. Sci. Eng. Technol.* - 2013. - V. 7. - P. 98-103.
150. Яценкова О. В., Чудина А. И., Скрипников А. М., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. Влияние концентрации сернокислотного катализатора на гидролиз гемицеллюлоз древесины березы // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия*. - 2015. - Т. 2. - №. 8. - С. 211-221.
151. Кузнецова С. А., Александрова Н. Б., Кузнецов Б. Н. Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2001. - Т. 9. - №. 5. - P. 655-665.

152. Gírio F. M., Fonseca C., Carvalheiro F., Duarte L. C., Marques S., Bogel-Łukasik R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review // *Bioresour Technol.* - 2010. - V. 101. - N. 13. - P. 4775-4800.

153. Hult E.-L., Iversen T., Sugiyama J. Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibres // *Cellulose.* - 2003. - V. 10. - N. 2. - P. 103-110.

154. Garvey C., Parker I., Simon G. On the Interpretation of X-Ray Diffraction Powder Patterns in Terms of the Nanostructure of Cellulose I Fibres // *Macromolecular Chemistry and Physics.* - 2005. - V. 206. - P. 1568-1575.

155. Яценкова О. В., Новикова С. А., Скрипников А. М., Кузнецов Б. Н. Кинетическое исследование и оптимизация процессов гидролиза арабиногалактана лиственницы в присутствии растворенных и твердых кислотных катализаторов // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия.* - 2018. - Т. 11. - №. 2. - С. 167-183.

156. Fan W., Verrier C., Queneau Y., Popowycz F. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in Organic Synthesis: A Review of its Recent Applications Towards Fine Chemicals // *Current Organic Synthesis.* - 2019. - V. 16. - N. - P.

157. Tsai M. C., Chen Y. W. Hydrothermal stability of aluminum borate // *Catalysis Letters.* - 1990. - V. 6. - N. 2. - P. 225-230.

158. Ламберов А. А., Ситникова Е. Ю., Гальманов Р. Р., Сидоров Н. А. Влияние добавки оксида бора на структуру и активность алюмооксидного катализатора скелетной изомеризации ин-бутиленов // *Катализ в промышленности.* - 2010. - Т. 3. - С. 55.

159. Yu Y., Wu H. Effect of ball milling on the hydrolysis of microcrystalline cellulose in hot-compressed water // *AIChE Journal.* - 2011. - V. 57. - P. 793-800.

160. Yabushita M., Kobayashi H., Hara K., Fukuoka A. Quantitative evaluation of ball-milling effects on the hydrolysis of cellulose catalysed by activated carbon // *Catalysis Science & Technology.* - 2014. - V. 4. - P. 2312-2317.

161. Prasetyoko D., Ramli Z., Endud S.Nur H. Characterization and Catalytic Performance of Niobic Acid Dispersed over Titanium Silicalite // Advances in Materials Science and Engineering. - 2008. - V. 2008. - P. 12.