

УДК 547.576 + 66.061.5

## Достижения и проблемы переработки лигнина в ароматические альдегиды (обзор)

А. Ф. ГОГОТОВ, Н. А. РЫБАЛЬЧЕНКО, В. А. БАБКИН

Иркутский институт химии Сибирского отделения РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия)  
E-mail: alfgoga@irk.ru

(Поступила 12.03.2001)

### Аннотация

Представлен обзор научной и патентной литературы, отражающий последние достижения в химии и технологии получения ванилина и сиреневого альдегида из лигнина и лигнинсодержащего сырья. Наиболее важные из них – применение катализаторов на стадии окисления и расширение спектра окислителей (в качестве окислителей лигнина используются как кислород воздуха в присутствии катализаторов, так и впервые предложенные заменители нитробензола). Показано, что сырьем для получения ароматических альдегидов могут служить как технические лигнины, так и лигнины исходной древесины. Отмечены успехи в вопросах выделения и разделения смеси альдегидов.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема комплексного использования древесного сырья до сих пор остается практически нерешенной вследствие весьма низкого коэффициента использования одного из основных компонентов древесины – лигнина [1]. Использование лигнина, как показывают многочисленные обзоры и монографии [2–8], многовариантно, но наиболее рациональным способом утилизации лигнина является получение из него различных ценных низкомолекулярных соединений [9, 10], синтез которых из угле- и нефтехимического сырья на современном этапе развития химической промышленности либо многостадийен, либо протекает с невысоким выходом [11], что создает проблемы, связанные с удалением отходов. Получение ароматических альдегидов из лигнина – один из немногих примеров его рационального использования [6–8, 12]. По сложности, многостадийности и наукоемкости этот процесс, пожалуй, в полной мере можно отнести к высоким технологиям. Широкое промышленное применение данного процесса в мире

удовлетворяет ~70 % потребности в ароматических альдегидах, в частности в ванилине [12]. Однако необходимо отметить, что современное производство ванилина существует в качестве дополнения к основному процессу химической переработки древесины – варке целлюлозы сульфитным способом, ибо в качестве сырья для производства этого ароматического альдегида пока применяют только лигносульфонаты [8, 12]. Для получения ароматических альдегидов другие виды лигнина практически не используются. Реализованный в различных модификациях на сульфит-целлюлозных предприятиях процесс переработки лигнина в ванилин по методу Говарда-Смита [13] путем окисления лигносульфонатов кислородом (воздуха) протекает с невысоким выходом целевого продукта (~8–12%), и сопряжен с определенными трудностями по утилизации отработанного лигнина. По нашему мнению, он имеет перспективу лишь в случае, когда в условиях одного целлюлозного предприятия существуют как сульфитный, так и сульфатный потоки варки целлюлозы. Такие целлюлозные предприятия в России

имеются в основном в Северо-Западном регионе европейской части страны. В Сибирском регионе, в частности в Иркутской области, расположены только предприятия по щелочной сульфатной варке древесины, которые, согласно технологии данного процесса, располагают узлами регенерации химикатов и утилизации отработанного лигнина [13].

Применение кислорода в качестве окислителя лигнина решает многие экологические проблемы, связанные с использованием других окислителей, в первую очередь нитробензола или оксида меди, но резко (в 2–3 раза) снижает выход целевого продукта, поскольку кислород относится к неселективным окислителям. Селективность окисления лигнина кислородом уменьшается при использовании воздуха в качестве кислородсодержащего газа. Однако применение чистого кислорода в качестве окислителя практически не нашло распространения в промышленных условиях [14]. Применение нитробензола для окисления лигнина до ванилина (и сиреневого альдегида) в силу высокой токсичности этого самого селективного из всех известных окислителей лигнина не реализовано в промышленном масштабе несмотря на наличие нескольких патентов [15–18]. Для достижения высокого выхода ванилина при окислении лигнина гидроксидом меди необходим значительный (2–3-кратный по отношению к лигнину) избыток окислителя [19], что приводит к необходимости регенерации окислителя и удаления его из стоков.

Промышленный процесс переработки лигнина в ванилин существует уже более 60 лет. При нитробензольном окислении лигнинов лиственной древесины и однолетних растений помимо ванилина образуется значительное количество другого ароматического альдегида – сирингового (или сиреневого). В последние десятилетия обнаружена высокая фармакологическая активность этого альдегида. Промышленные способы получения сиреневого альдегида из лигнина практически отсутствуют не только в России, но и в развитых странах, хотя известны сообщения об его получении при окислении лигнинов [20, 21]. Существует ряд общих нерешенных проблем в технологии процесса, связанных с выбором и подготовкой сырья для окисления и разделе-

нием смеси получаемых альдегидов. В общем виде для разработки технологии получения сиреневого альдегида необходимо решение задач, предполагающих выбор сырья, способов окисления, способов выделения смеси альдегидов, способов разделения смеси на индивидуальные компоненты.

Анализ сырьевой базы для получения ароматических альдегидов показал, что они могут быть получены из любых видов растительного сырья: из исходной древесины в виде отходов лесопиления; из отходов окорки; из отходов лесозаготовки (сучья, ветви); из лигнинсодержащих отработанных варочных жидкостей – сульфитных и сульфатных щелоков. Наиболее выгодным сырьевым источником для получения ароматических альдегидов являются отходы лесопиления, а наиболее доступным – отработанные черные щелоки сульфат- и сульфит-целлюлозных производств [22].

Для процесса окисления очень важна среда, поскольку выход ванилина зависит от содержания щелочи. Наиболее распространено проведение окисления в растворе едкого натра при концентрации порядка 2 моль/л реакционной смеси [12]. Нами установлено, что оптимально использовать щелочные растворы с концентрацией порядка 3 моль/л реакционной смеси [23]. Позднее мы показали, что применение в качестве среды окисления каталитически окисленных белых сульфатных щелоков вместо чистой щелочи позволяет повысить выход альдегидов, причем при окислении лигнина черных сульфатных щелоков возрастание выхода таково, что позволяет использовать этот вид сырья для получения альдегидов [24, 25]. Совместное применение катализаторов и модифицированной среды окисления позволяет достичь выхода альдегидов при окислении черных сульфатных щелоков ~16 %, а при окислении лигносульфонатов – 30 % [26]. Повышению выхода альдегидов при окислении черных щелоков способствует также предварительная химическая модификация лигнина сульфатных щелоков по методу Танаки солями сернистой кислоты [27]. Поскольку лигносульфонаты при варке лиственных пород практически не образуются в силу технологических особенностей лиственной древесины, в качестве потенциального сырья для производства сиреневого альдегида (в смеси

с ванилином) могут рассматриваться как черные сульфатные щелоки от варки лиственной древесины, так и исходная древесина лиственных пород – осины и березы. При переработке древесины в виде опилок возникает проблема утилизации углеводной части этого сырья, ибо оно уже не имеет волокнистой структуры, т.е. не представляет технологического интереса для бумажной промышленности. Переработка в современных гидролизных аппаратах остающейся углеводной части в качестве основного сырья также сопряжена с определенными трудностями вследствие изменения его динамических характеристик после удаления основной части лигнина. Поэтому комплексная переработка опилочного сырья с глубоким использованием как лигниновой, так и углеводной частей – задача в технологическом плане не менее сложная, чем в химическом. В этой связи привлекательно выглядят предложения авторов [28] по комплексной утилизации лигнина и углеводной части сырья, где лигнин окисляют до альдегидов, а углеводы подвергаются последующей переработке в левулиновую кислоту.

Выбор окислителя и условий окисления диктуется как задачей удаления лигнина из лигноцеллюлозного комплекса, так и необходимостью получения того или иного продукта. Ароматические оксиальдегиды получают при окислении лигнина нитробензолом в щелочной среде [7], оксидами металлов в щелочной среде [29, 30], кислородом или воздухом в щелочной среде (в некоторых случаях в присутствии катализаторов различной природы – гетерогенных [31–33] или гомогенных [34–37, 84]), кислородом и озоном в среде органических растворителей [38] и/или в тонком слое на воздухе [39] и другими методами.

Самым селективным окислителем лигнина до ароматических альдегидов является нитробензол в щелочной среде. Высокая селективность этого окислителя по отношению к лигнину позволила использовать данный реагент в аналитической химии лигнина, где по выходу ароматических альдегидов при щелочном нитробензольном окислении судят как о конденсированности того или иного препарата лигнина, так и о филогенетической природе исследуемых лигнинов вообще. Наивысшая по отношению к лигнину селективность нитро-

бензола связана, по нашему мнению, с совпадением числа отдаваемых или, наоборот, принимаемых электронов в процессах образования ванилина из ионизированного *p*-оксибензилпропанового фрагмента лигнина и восстановления нитрогруппы нитробензола. Остальные окислители (ионы металлов переменной валентности, кислород и т.д.) являются в основном одноэлектронными. Известно, что окисление лигнина одноэлектронными окислителями приводит в определенных, наиболее часто реализуемых в щелочной среде условиях (варки, отбели и т.д.) к развитию сетки перекрестных реакций, в которых участвуют образующиеся на начальных стадиях окисления, например при воздействии кислорода в малых концентрациях, феноксильные радикалы. При высоких концентрациях кислорода происходят либо переокисление с образованием ароматических кислот вместо альдегидов, либо глубокая деструкция лигнина с потерей ароматической структуры. Последний вариант окисления наиболее выражен при снижении pH среды окисления [7].

Для повышения селективности окислительного действия кислорода на лигнин предложены гомогенные катализаторы, например антрахинон, *o*-фенантролин [34–37, 84], или гетерогенные (гидроксид меди или металлическая медь и многие другие соединения). При определенных условиях подбор катализатора позволяет достичь относительно высокого выхода целевых продуктов окисления. По нашему мнению, для обсуждаемого процесса более перспективны именно гомогенные катализаторы. В частности, в производстве ванилина уже нашел применение в качестве катализатора широкоизвестный в целлюлозно-бумажной промышленности антрахинон [34–36]. Гетерогенные же катализаторы, например медные, в данном производстве не используются, несмотря на высокую эффективность, показанную в лабораторных экспериментах.

Оказалось, что применение гомогенных катализаторов, таких как антрахинон и *o*-фенантролин, и при нитробензольном окислении лигнина позволяет еще более повысить выход альдегидов: в 1.7–1.9 раза для лигнина древесины [17, 40, 41] и на 25–30 % при окислении выделенных технических лигнинов [26].

Повышение селективности нитробензольного окисления лигнина при использовании катализаторов ставит этот окислитель вне конкуренции в процессах селективного расщепления лигнина [23] и существенно расширяет аналитические возможности нитробензола при исследовании лигнина. Однако на перспективы промышленного применения нитробензола это не повлияло.

Нами проведен широкий поиск различных органических соединений, способных к двух-электронному переносу в редокс-процессах, т.е. электрохимических аналогов нитробензола. Установлено, что свойствами селективно окислять лигнин обладают соединения, таутомерно превращающиеся из фенольных в хиноидные (или хинонметидные). Мы обнаружили два класса таких соединений: *п*-оксипроизводные азобензолов и бензилиденанилинов [42–44]. Их таутомерным превращениям способствуют акцепторные заместители, например фенилазо- или нитрогруппы. Мы провели синтез ряда таких соединений и испытали их в качестве возможных заместителей нитробензола. Результаты показали, что данные производные действительно могут выступать в качестве эффективных заместителей нитробензола в процессах селективной деструкции лигнина в щелочной среде до ароматических альдегидов. Холостые испытания "аналогов" нитробензола в щелочной среде без лигнина показали, что данные соединения весьма устойчивы и не подвергаются щелочному расщеплению.

Литературные данные свидетельствуют, что гидроксизамещенные производные бензилиденанилина и гидроксизобензола в сравнении с нитробензолом и промежуточными продуктами его восстановления – гидразобензолами не обладают столь ярко выраженной токсичностью и канцерогенностью, а гидроксизбензилиденанилины даже используются как антиканцерогены [45].

В последние десятилетия наметилась устойчивая тенденция синтеза катализаторов и стабилизаторов процессов переработки древесины (щелочной варки, отбелки, щелочного облагораживания целлюлозы) – аналогов синтетического антрахинона – из побочных продуктов или отходов основного производства, преимущественно из лигнина, метода-

ми либо мягкого окисления, либо химического синтеза, например путем азосочетания или нитрозирования [46–55].

Аналогичный подход был использован нами для получения различных производных лигнина с целью их дальнейшего применения в процессе щелочной деструкции лигнина до ароматических альдегидов. В синтезе заместителей нитробензола (ЗНБ) ряда бензилиденанилина в качестве одного из реагентов используется *п*-гидроксизбензальдегид. Поскольку фенилпропановая мономерная единица лигнина также представляет собой фенольное производное с карбонильной группой в  $\alpha$ -положении боковой цепи, мы предположили, что в качестве карбонильной компоненты синтеза может выступать препарат окисленного лигнина, например отработанный лигнин процесса окисления лигнина до ванилина. Действительно, синтез анила окисленного лигнина позволил получить препарат модифицированного лигнина, взаимодействие которого со свежей порцией лигнина в щелочной среде дало возможность получить ванилин с выходом ~21 % [56], что весьма близко к результатам нитробензольного окисления в тех же условиях (23.8 %).

В патентной литературе зафиксированы два случая успешной замены нитробензола на менее токсичные соединения – азотсодержащие производные лигнина – при нитровании или нитрозировании лигнина, предложенной еще в 1950 г. Н.И. Волынкиным [57, 58]. Нами оптимизированы условия синтеза указанных производных лигнина и синтезировано еще одно, способное с высокой эффективностью выполнять роль ЗНБ – продукт сочетания сульфатного щелочного хвойного лигнина с диазотированным *п*-нитроанилином, дающий выход ванилина при щелочной обработке лигнина ~19 % [59–61].

Таким образом, эффективные и нетоксичные заместители нитробензола в процессах целенаправленной щелочной деструкции лигнина до ароматических альдегидов могут быть синтезированы путем 2–3-стадийного синтеза из отработанных щелочных лигнинов хвойных пород сульфат-целлюлозного производства.

Применение в качестве ЗНБ производных лигнина усложняет процесс экстракции наи-

более широко используемым в промышленности экстрагентом – бензолом – целевых продуктов деструкции лигнина, поскольку лигнины в процессе окисления совершенно непредсказуемо переходят во фрагменты, обладающие определенным молекулярно-массовым распределением и функциональным составом, что превращает их в весьма эффективные диспергаторы и эмульгаторы [62–64]. При экстракции подкисленных оксидатов лигнина бензолом происходит эффективное эмульгирование смеси с образованием устойчивой водно-бензольно-лигниновой эмульсии. Традиционные методы борьбы с эмульсиями в этих условиях эффекта не дают. В существующем производстве ванилина из лигносульфонатов это приводит к потере целевого продукта [12]. Нами найдено техническое решение, позволяющее эффективно разрушать образующиеся эмульсии и выделять ванилин из экстрактов. Суть найденного решения состоит в том, что в эмульгированную смесь вводят добавку высокомолекулярного полиакриламида, который образует с лигнином оксидата интерполимерный комплекс. Это приводит к резкому возрастанию молекулярной массы лигнина и, как следствие, к потере им диспергирующих свойств и разрушению эмульсии [65, 66].

Бензол пока остается основным экстрагентом в производстве ванилина [12]. Однако помимо разработки принципиально новых способов выделения альдегидов из оксидатов лигнина путем ионообменной сорбции [67–69] либо экстракции суперкритическими растворителями [70] предложены способы замены токсичного бензола на более экологически приемлемые растворители, например диизопропиловый эфир, простые и/или сложные эфиры, бинарные растворители, тетраалкил-аммониевые соли и др. [71–75].

Процесс разделения смеси ароматических оксиальдегидов – ванилина, сиреневого альдегида и *l*-оксибензальдегида, основанный на различной растворимости комплексов альдегидов с карбонатами щелочных металлов или аммиаком, достаточно хорошо освещен в литературе [76, 77] и получил свое дальнейшее развитие в работах [78, 79]. Нами предложен несколько иной подход к решению данного вопроса, основанный на очистке сирене-

вого альдегида как основного целевого продукта от примесей ванилина и/или *l*-оксибензальдегида путем либо бромирования, либо обработки смеси персульфатом натрия [80] и осаждения более реакционноспособных в данных реакциях ванилина и *l*-оксибензальдегида [56].

В заключение хочется отметить ряд работ, апробированных пока только в лабораторных условиях, по применению некоторых методов физико-химического воздействия как на исходный лигнин (например, циклического электрохимического восстановления-окисления) [81], так и на оксидаты лигнина (ультразвуковой обработки) [8, 82, 83] перед экстракционным извлечением альдегидов, которые без больших энергетических затрат приводят к повышению выхода целевых продуктов окисления.

Таким образом, обзор научно-технической информации по современному состоянию вопроса получения ароматических альдегидов из лигнина показывает, что отличительными чертами в развитии технологии оксигидролиза лигнинов являются унификация источников сырья, предложение различных катализаторов окисления, расширение возможностей применения модифицированных щелочных сред, разработка высокоселективных реагентов-окислителей, плодотворный поиск новых эффективных и экологически безопасных органических растворителей-экстрагентов (взамен токсичного бензола), совершенствование процессов разделения получаемой смеси ванилина и сиреневого альдегида, а также – в перспективе – применение различных безреагентных физико-химических стадий обработки сырья и оксидатов. Общим знаменателем всех отмеченных тенденций совершенствования процесса получения ароматических альдегидов из лигнина является широкое применение методов катализа и органического синтеза.

Решение основной проблемы переработки лигнина в ароматические альдегиды – утилизации отходов отработанного лигнина – просматривается в рамках существующей технологии регенерации химикатов сульфат-целлюлозных производств, что одновременно может способствовать экономии основного реагента процесса окисления лигнина – ед-

кого натра. Частично отработанный лигнин после оксигидролиза может быть утилизирован в качестве сравнительно недорогого и доступного диспергатора суспензий различных производств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Д. Фенгел, Г. Вегенер, Древесина. Химия, ультраструктура, реакции, Пер. с англ., Лесн. пром-сть, Москва, 1988.
- 2 А.Ф. Гоготов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7, 6 (1999) 615.
- 3 В.Н. Заплишный, Ю.Н. Мойса, Н.С. Котляров, В.А. Мойса, *Пласт. массы*, 1 (1992) 56.
- 4 Е.Г. Любешкина, *Успехи химии*, 7 (1983) 1196.
- 5 В.И. Мосягин, Экономические проблемы использования лигнина, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1981.
- 6 М.И. Чудаков, Промышленное использование лигнина, Лесн. пром-сть, Москва, 1983.
- 7 Лигнины: структура, свойства и реакции, Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг, Лесн. пром-сть, Москва, 1975.
- 8 Переработка сульфатного и сульфитного щелоков, Под ред. В.Д. Богомоллова и С.А. Сапотницкого, Лесн. пром-сть, Москва, 1989.
- 9 А.Ф. Гоготов, В.А. Бабкин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 2, 2-3 (1994) 597.
- 10 А.Н. Завьялов, *Изв. вузов. Лесн. журн.* 4 (1963) 118.
- 11 Ю.В. Ерофеев, В.Л. Афанасьева, Р.Г. Глушков, *Хим.-фармацевт. журн.*, 7 (1990) 50.
- 12 О.Д. Камалдина, Я.В. Массов, Производство ванилина из лигносульфонатов, Москва, 1959.
- 13 П. Лендвел, Ш. Морвай, Химия и технология целлюлозного производства, Пер. с нем., Лесн. пром-сть, Москва, 1978.
- 14 К. Кюршнер, *Журн. прикл. химии*, 9 (1955) 957.
- 15 L. Schultz, Pat. 2 187 336 USA, 1940.
- 16 L. Schultz, Pat. 693 350 Germany, 1940.
- 17 А.Ф. Гоготов, А.Н. Заказов, В.А. Бабкин, Пат. 2057112 РФ, 1996.
- 18 А.Ф. Гоготов, А.Н. Заказов, В.А. Бабкин, Пат. 2052449 РФ, 1996.
- 19 В.Д. Богомоллов, А.А. Соколова, А.с. 110045 СССР, 1958.
- 20 Н.В. Marshall, D.L. Vincent, Pat. 4075248 USA, 1978.
- 21 Н.В. Marshall, D.L. Vincent, Pat. 1040216 Canada, 1978.
- 22 А.Ф. Гоготов, *Химия растительного сырья*, 2 (1999) 7.
- 23 А.Ф. Гоготов, Н.А. Рыбальченко Т.И. Маковская, В.А. Бабкин, *Изв. АН. Сер. хим.*, 12 (1996) 3004.
- 24 А.Ф. Гоготов, Н.А. Рыбальченко Т.И. Маковская и др., Пат. 2078755 РФ, 1997.
- 25 А.Ф. Гоготов, Н.А. Рыбальченко Т.И. Маковская и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 4, 4-5 (1996) 263.
- 26 А.Ф. Гоготов, Т.И. Маковская, *Журн. прикл. химии*, 10 (1999) 1736.
- 27 М.С. Кухникова, С.Ф. Примаков, Е.П. Загорулько, Межвуз. сб. науч. тр. "Химия и технология целлюлозы", Ленинград, 1976, вып. 3, с. 21.
- 28 В.Е. Тарабанько, Н.М. Иванченко, Н.В. Коропачинская, В.Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4, 4-5 (1996) 405.
- 29 J.M. Pepper, J.C. Karapally, *Pulp. Pap. Mag. Can.*, 9 (1972) 88.
- 30 I.A. Pearl, The Chemistry of Lignin, M. Dekker Inc., New-York, 1967, pp. 205-209.
- 31 J.M. Pepper, В.В. Casselman, J.C. Karapally, *Can. J. Chem.*, 23 (1967) 3009.
- 32 Р.Б. Эпштейн, Э.Л. Фарбер, Д.С. Шмуилович, *Бум. пром-сть*, 1 (1962) 20.
- 33 В.Н. Кузнецов, *Кинетика и катализ*, 2 (1997) 174.
- 34 Н. Ahonen, А.М. Heikkurinen, Пат. 58907 Финляндия, 1981.
- 35 Б.Х. Пулатов, Х.А. Абдуазимов, Тез. докл. Всесоюз. конф. "Проблемы комплексного использования древесного сырья", Рига, 1985, с. 87.
- 36 Заявка 3010946 ФРГ, 1980.
- 37 Г.П. Мартынова, Н.Г. Московцев, А.с. 1203848 СССР, 1986.
- 38 Заявка 2617845 Франция, 1989.
- 39 К. Hirano, Y. Asami, R. Takagi, *Cellul. Chem. and Technol.*, 2(1989) 191.
- 40 А.Ф. Гоготов, Т.И. Маковская, В.А. Бабкин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4, 3 (1996) 187.
- 41 А.Ф. Гоготов, Т.И. Маковская, В.А. Бабкин, *Журн. прикл. химии*, 5 (1996) 870.
- 42 А.Ф. Гоготов, Т.И. Маковская, В.А. Бабкин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4, 1 (1996) 67.
- 43 А.Ф. Гоготов, Т.И. Маковская, Л.В. Каницкая и др., Пат. 2132328 РФ, 1999.
- 44 А.Ф. Гоготов, *Журн. прикл. химии*, 2 (2000) 308.
- 45 A. Holve, V.S. Jolly, *Oriental. J. Chem.*, 3 (1994) 297.
- 46 D.R. Dimmel, J.C. Wozniak, E.W. Malcolm, 5th Intern. Symp. Wood and Pulp. Chem., Poster Section, Atlanta, 1989, p. 511.
- 47 М.И. Чудаков, Ю.Г. Булко, А.Б. Маршак и др., А.с. 834285 СССР, 1981.
- 48 Г.Ф. Прошкин, А.Ф. Надеин, В.Д. Богомоллов, В сб.: 7-я Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина: Тез. докл., Рига, 1987, с.104.
- 49 Э.И. Чупка, В.В. Вершаль, Г.И. Стромская, А.с. 1240812 СССР, 1986.
- 50 Ф.Б. Курган, М.И. Чудаков, В сб.: 7-я Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина: Тез. докл., Рига, 1987, с. 103.
- 51 Ф.Я. Рубинова, Н.Е. Рихтер, А.А. Леонович, П.В. Смышляев, А.с. 1615261 СССР, 1990.
- 52 Н.Е. Рихтер, Т.Ф. Андреева, Л.П. Бичева, Л.А. Крашук, А.с. 1040010 СССР, 1983.
- 53 Ф.Я. Рубинова, А.А. Леонович, А.В. Оболенская, П.В. Смышляев, А.с. 1359383 СССР, 1987.
- 54 С.В. Стромский, А.Ф. Гоготов, Ю.С. Тенделник, А.с. 1296647 СССР, 1987.
- 55 J. Walding, O. Lindeberg, 4th Intern. Symp. Wood and Pulp. Chem., Paris, 1987, Vol. 2, pp. 267-268.
- 56 А.Ф. Гоготов, Реакции лигнина с азотсодержащими реагентами: Дис. ... д-ра хим. наук, Красноярск, 1998.
- 57 Н.И. Вольнкин, А.с. 91573 СССР, 1950.
- 58 Н.И. Вольнкин, А.с. 92609 СССР, 1950.
- 59 А.Ф. Гоготов, Т.И. Маковская, В.А. Бабкин, Пат. 2117655 РФ, 1998.
- 60 А.Ф. Гоготов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7, 2 (1999) 201.
- 61 А.Ф. Гоготов, *Журн. прикл. химии*, 3 (2000) 511.
- 62 K.D. Sears, G.J. Byrd, Pat. 5169931 USA, 1992.
- 63 С.А. Полищук, Е.В. Попов, М.В. Гореллик, Т.Т. Шитова, Тез. докл. конф. "Перспективы использования

- технических лигносульфонатов в народном хозяйстве", Пермь, 1984, с. 70-72.
- 64 Т.Т. Шитова, Ф.А. Тарасова, Н.В. Подшивалова, В сб.: *Целлюлоза, бумага, картон: Экспресс-информация*, ВНИПИЭИлеспром, Москва, 1988, вып. 1, с. 9.
- 65 А.Ф. Гоготов, Г.П. Александрова, В.А. Бабкин, Пат. 2078754 РФ, 1997.
- 66 А.Ф. Гоготов, Л.М. Антонова, Т.И. Маковская и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 4, 4-5 (1996) 259.
- 67 Н.В. Михайлов, Р.А. Татевосян, Л.Г. Андреева, А.с. 443020 СССР, 1975.
- 68 М.П. Осокина, Л.Г. Андреева, Л.В. Зубакова, *Журн. прикл. химии*, 10 (1975) 2261.
- 69 Л.Г. Андреева, Р.А. Татевосян, *Теорет. основы хим. технологии*, 3 (1977) 465.
- 70 E.C. Makin, T. Dickinson, Pat. 4474994 USA, 1984.
- 71 В.Е. Тарабанько, Г.Р. Гульбис, А.В. Кудряшев и др., Пат. 2058291 РФ, 1996.
- 72 В.Е. Тарабанько, Г.Р. Гульбис, А.В. Кудряшев и др., Пат. 2055832 РФ, 1996.
- 73 В.Е. Тарабанько, Г.Р. Гульбис., А.В. Кудряшев и др., Пат. 2065434 РФ, 1996.
- 74 В.Е. Тарабанько, А.В. Кудряшев, Г.Р. Гульбис и др., Пат. 2055831 РФ, 1996.
- 75 В.Е. Тарабанько, Н.М. Иванченко, А.В. Кудряшев, Г.Р. Гульбис, *Журн. прикл. химии*, 4 (1996) 580.
- 76 И.Н. Братус, В.Г. Воронин, И.П. Дубинина, В.Н. Беллов, А.с. 159503 СССР, 1964.
- 77 W.B. GitcheI, D.G. Diddams, J.W. Barr, Pat. 3755456 USA, 1973.
- 78 В.Е. Тарабанько, Г.Р. Гульбис, Н.М. Иванченко и др., Пат. 2072980 РФ, 1997.
- 79 В.Е. Тарабанько, А.В. Кудряшев, Г.Р. Гульбис, Б.Н. Кузнецов, Пат. 2059600 РФ, 1996.
- 80 Г.Ф. Закис, Синтез модельных соединений лигнина, Зинатне, Рига, 1980.
- 81 Ф.В. Шпаков, Ю.Н. Непенин, Б.Н. Филатов, А.с. 694488 СССР, 1979.
- 83 С.А. Сапотницкий, Использование сульфитных щелоков, Лесн. пром-сть, Москва, 1981.
- 84 А.Ф. Гоготов, Н.А. Рыбальченко, Т.И. Маковская, В.А. Бабкин, Пат. 2117654 РФ, 1998.

