

УДК 662.75:547.563

## Способ деполимеризации гидролизного лигнина с целью получения биотоплив нового поколения

Л. А. ОПАРИНА<sup>1</sup>, О. В. ВЫСОЦКАЯ<sup>1</sup>, А. В. РОХИН<sup>2</sup>, Л. В. КЛЫБА<sup>1</sup>, В. В. БЕЛЯЕВА<sup>1</sup>, В. И. СМИРНОВ<sup>1</sup>, Н. К. ГУСАРОВА<sup>1</sup>, Б. А. ТРОФИМОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,  
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия)

E-mail: oparina@iriioch.irk.ru

<sup>2</sup>Иркутский государственный университет,  
ул. К. Маркса, 1, Иркутск 664003 (Россия)

(Поступила 21.07.14; после доработки 06.10.14)

### Аннотация

В условиях термokatалитического гидролиза и алкоголиза, в том числе, в сочетании с гидрогенолизом гидролизный лигнин практически количественно превращается в жидкие (“лигномасло”) и газообразные продукты. Жидкая фракция представляет собой смесь алкил- и метоксифенолов, эфиров карбоновых кислот, алифатических и ароматических углеводородов. Эти продукты образуются в результате деструкции полимерной матрицы лигнина преимущественно по связям С–О. Кроме того, деполимеризация лигнина протекает со значительным снижением содержания кислорода в образующихся жидких продуктах (до 5–10 %) по сравнению с таковым в исходном лигнине (30 %). Газообразные продукты содержат оксиды углерода и низшие углеводороды (C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>).

**Ключевые слова:** гидролизный лигнин, термokatалитический гидролиз и гидрогенолиз, суперкритические спирты, “лигномасло”

### ВВЕДЕНИЕ

Масштабы промышленного органического синтеза сегодня столь велики, что природных ресурсов нефти и газа уже недостаточно для удовлетворения его потребностей. В этой связи перспективным представляется получение ключевых соединений и синтетического жидкого топлива из природного возобновляемого сырья [1–3]. Активное развитие производства биоэтанола и биобутанола (биотопливо второго поколения) ферментацией полисахаридов из непищевой биомассы [4, 5] сопровождается увеличением объемов лигнина – второго по масштабам растительного полимера и крупнотоннажного отхода целлюлозно-бумажной промышленности.

В настоящее время интенсивно изучаются вопросы утилизации лигнина [3, 6–8], при

этом особое внимание уделяется методам его химической переработки в органические продукты и жидкое топливо [9–12]. Учитывая структурную неоднородность биополимера и поливариантность связей в макромолекуле, синтез компонентов топлив и химических продуктов из лигнина представляет собой сложную задачу. Как правило, это многостадийные процессы, включающие ожижение лигнина или его деполимеризацию. В условиях быстрого пиролиза (Rapid Thermal Processing) [13–16] или каталитического гидрогенолиза [17, 18], а также под действием воды [19–23] и спиртов (MeOH или EtOH) в сверхкритических условиях [24–26] за счет разрыва фенолэфирных связей лигнин деполимеризуется с образованием низкомолекулярных продуктов (главным образом алкилированных фенолов, алкоксифенолов и алкилбензолов).

В последние годы наряду с отмеченными выше процессами для деполимеризации лигнина используют ионные жидкости [27–29], высокотемпературный радиолиз [30, 31] и микроволновое облучение [32]. Более эффективно деструкция лигнина протекает при использовании комбинированных методов, таких как каталитический гидронолиз в сверхкритической воде [33] или термохимический сольволиз в муравьиной кислоте, которая служит донором водорода [34–38].

Цель настоящей работы – разработка способа деполимеризации гидролизного лигнина в растворимые продукты (так называемое лигномасло, ЛМ), способные к дальнейшим трансформациям в прекурсоры топлив.

Гидролизный лигнин существенно отличается от нативного и технических лигнинов, получаемых при производстве целлюлозы. Термическое и гидролитическое воздействие горячих растворов серной кислоты на древесину усложняет и уплотняет трехмерную структуру лигнина, в результате чего в макромолекуле лигнина образуются вторичные ароматические структуры и системы с сопряженными связями. Гидролизный лигнин не растворяется в воде, щелочах, кислотах и органических растворителях, поэтому методы переработки гидролизного и растворимых лигнинов в жидкие и (или) газообразные продукты принципиально различаются. Выбор в качестве объекта исследования лигнина Тулунского гидролизного завода позволяет также решить экологические проблемы, связанные с хранением отходов. Их запасы только в Иркутской области оцениваются в 20 млн т и сопоставимы с объемами других видов отходов механической переработки древесины.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лигнин Тулунского гидролизного завода получен при переработке отходов хвойных пород, которые хранились в отвалах на протяжении 30 лет. Он представляет собой порошок коричневого цвета с невысокой зольностью (1.0–1.3 %). В качестве основных минеральных элементов в составе зольной части присутствуют Ca, Mg, Na, K, в небольшом количестве Fe, Mn, Al. Средняя влажность со-

ставляет 29–30 %, кислотность водной вытяжки pH ~ 7. Содержание лигнина Класона равна 84 %, растворимых в органических растворителях веществ – 7.8 %, водорастворимых – 2.2 % (соли карбоновых кислот). Элементный состав по основным элементам (на абсолютно сухое вещество, а. с. в.), %: С 60.2, Н 6.20, S 0.4; Н/С = 1.23; О/С = 0.40.

Эксперименты по термокаталитическому гидролизу и гидронолизу лигнина проводили в стальном вращающемся автоклаве вместимостью 1 л с электроподогревом. Лигнин растирали в ступке до однородного состояния и использовали в синтезах без предварительной сушки. В экспериментах использовали спирты: MeOH квалификации “ч.”, EtOH ректифицированный технический и *n*-BuOH квалификации “ч.”.

Суспензию гидролизного лигнина (10.0 г ≈ 7.1 г в пересчете на а. с. в.) в 50 мл спирта и катализатор (0.8–1.5 мас. %) загружали в автоклав, продували азотом для вытеснения воздуха и подавали водород (10–20 атм). Автоклав выдерживали при заданной температуре в течение 5–6 ч. Газообразные продукты, разбавленные водородом, собирали в газометр и анализировали только качественно с помощью ИК-спектроскопии. Полученную смесь продуктов реакции разделяли фильтрованием на жидкую и твердую фазы. После экстракции твердой фазы диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета получали твердые продукты. Степень конверсии лигнина рассчитывали по разности масс исходного лигнина (с учетом влажности) и твердых продуктов, отнесенной к массе исходного лигнина.

Экстракт объединяли с фильтратом и после отгонки эфира, спирта и воды получали ЛМ. Выход ЛМ определяли как отношение массы остатка, полученного после удаления растворителей, к массе исходного лигнина. Полученное ЛМ разделяли перегонкой в вакууме на мономерную (ЛМ<sub>м</sub>) (т. кип. 45–130 °С/2 мм рт. ст., до 300 °С в пересчете на н. у.) и олигомерную (в кубе) фракции.

Элементный состав полученных продуктов (С, Н) определяли методом экспресс-гравиметрии (пиролитического сжигения); содержание кислорода рассчитывали по разности: 100 % – С – Н.

ИК-спектры соединений сняты на спектрометре Bruker IFS-25 в микрослое и KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на

спектрометре VXR-500S фирмы Varian в растворе DMSO-d<sub>6</sub>. Количественную обработку спектров проводили согласно методике [39].

Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP5050A фирмы Shimadzu. Тип хроматографической колонки DB5 и SPB™-5, длина 60 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм; температура инжектора 250 °С, газ-носитель – гелий, скорость потока 0.7 мл/мин, программированный подъем температуры от 40 до 260 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура детектора 250 °С; масс-анализатор – квадрупольный, электронная ионизация, энергия электронов 70 эВ, температура ионного источника 230 °С; диапазон детектируемых масс 34–650 Да.

Влажность лигнина определена с помощью анализатора влажности MB35.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным нами ранее [40] данным о поведении гидролизного лигнина в условиях субкритического аквафермолиза (270–350 °С, 55–120 атм) при отсутствии доноров водорода деполимеризация лигнина протекает с низким выходом жидких и газообразных продуктов. Эффективность процесса повышается в присутствии спиртов и катализаторов. В результате дальнейшего систематического исследования этой реакции разработан одностадийный способ переработки гидролизного лигнина. Он включает одновременное комбинированное (синергетическое) воздействие на гидролизный лигнин воды, спирта и водорода в присутствии катализаторов при высоких температурах и давлении.

Экспериментальные подробности и необходимые для реализации этого способа условия кратко изложены в патенте [41]. В настоящей статье обсуждаются наиболее важные особенности этого процесса и состав ЛМ, установленный физико-химическими методами.

При нагревании в водно-спиртовой (метанол, этанол, бутанол) среде в присутствии соединений благородных металлов (Pt, Pd) под давлением водорода (начальное давление водорода 10–20 атм) лигнин превращается в

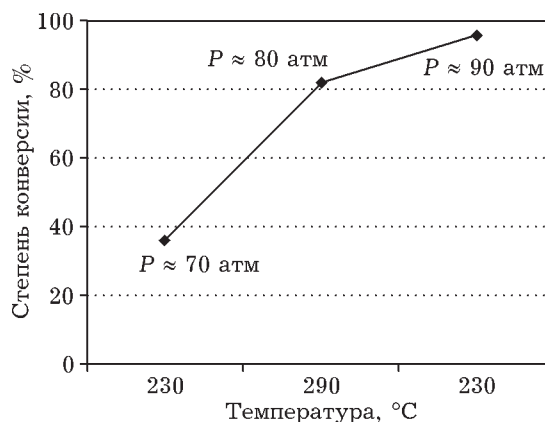


Рис. 1. Зависимость степени конверсии гидролизного лигнина от температуры в условиях каталитического гидрогенолиза в суб- и сверхкритическом метаноле (MeOH, катализатор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (1.5 мас. %), начальное давление водорода 20 атм, 6 ч).

ожигенные, газообразные и твердые продукты. При нагревании (230–340 °С) развивается аутогенное давление (60–90 атм), и спирты переходят в суб- или сверхкритическое состояние, что способствует протеканию целого комплекса реакций: термодеструкции, гидролиза, алкоголиза, алкилирования, гидрогенолиза, деоксигенации и т. д.

Установлены оптимальные условия для более глубокой конверсии лигнина и высокого выхода ЛМ: температура 330–340 °С (рис. 1), содержание воды в качестве соразтворителя не более 10 % (рис. 2), катализатор (соединения Pt или Pd) в количестве 0.8–1.5 мас. % металла на сухой лигнин, водород (начальное давление 10–20 атм), время ре-

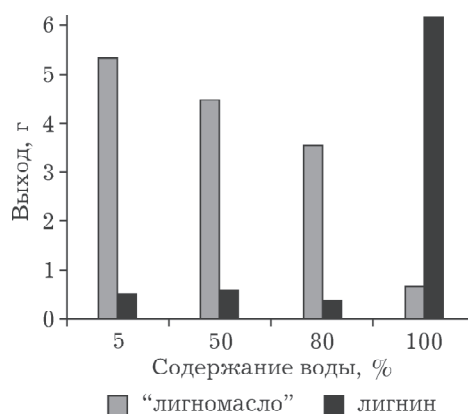


Рис. 2. Выход лигномасла и твердых продуктов при каталитическом гидрогенолизе гидролизного лигнина в n-BuOH (катализатор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (1.5 мас. %), начальное давление водорода 10 атм, 334–343 °С, 5 ч).

ТАБЛИЦА 1

Выход лигноасла (ЛМ) при каталитическом термогидроалкоголизе гидролизного лигнина и его основные характеристики (условия процесса: 10 г гидролизного лигнина ( $\approx 7.1$  г в пересчете на а. с. лигнин), 50 мл спирта, 0.10–0.20 г  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , 10–20 атм  $H_2$ , 330–340 °С, 5–6 ч)

Лигноасло	Растворитель	Степень конверсии лигнина, %	Выход ЛМ, г	Элементный анализ, %		Н/С	О/С
				С	Н		
ЛМ-1	MeOH	96	4.88	82.48	7.52	1.10	0.09
ЛМ-2	EtOH	95	5.89	85.06	9.13	1.28	0.05
ЛМ-3	<i>n</i> -BuOH	94	6.70	80.39	9.60	1.43	0.09
ЛМ-4	MeOH-EtOH	95	5.83	87.57	9.03	1.24	0.03

акции 5–6 ч. В этих условиях осуществляется практически количественное превращение лигнина в ЛМ и газообразные продукты. При проведении реакции в водно-спиртовых средах с содержанием воды выше 5 % выход ЛМ снижается в результате увеличения выхода газообразных продуктов (см. рис. 2).

Твердые продукты, полученные в оптимальных условиях, состоят из минеральных компонентов исходного лигнина и продуктов коксования (С 20–22 %, зола 70–80 %) и составляют 4–6 % от исходного лигнина (в расчете на а. с. в.).

Газообразные продукты, разбавленные водородом, анализировали только качествен-

но с помощью ИК-спектроскопии. Полосы в областях 2960–2858, 1472–1330 и 980–720  $cm^{-1}$  относятся к валентным и деформационным колебаниям групп  $CH_3$  и  $CH_2$  и свидетельствуют об образовании метана и низших углеводородов ( $C_2$ – $C_5$ ). Образование оксидов углерода подтверждается валентными (2370–2320  $cm^{-1}$ ) и деформационными (670–630  $cm^{-1}$ ) колебаниями  $CO_2$  и хорошо разрешенными Р- и R-ветвями колебаний  $CO$  (2170, 2120  $cm^{-1}$ ).

Образующееся с выходом 69–94 % (на а. с. лигнин) ЛМ представляет собой смолообразную жидкость темно-коричневого цвета со специфическим резким запахом. По данным элементного анализа (табл. 1), ЛМ характе-

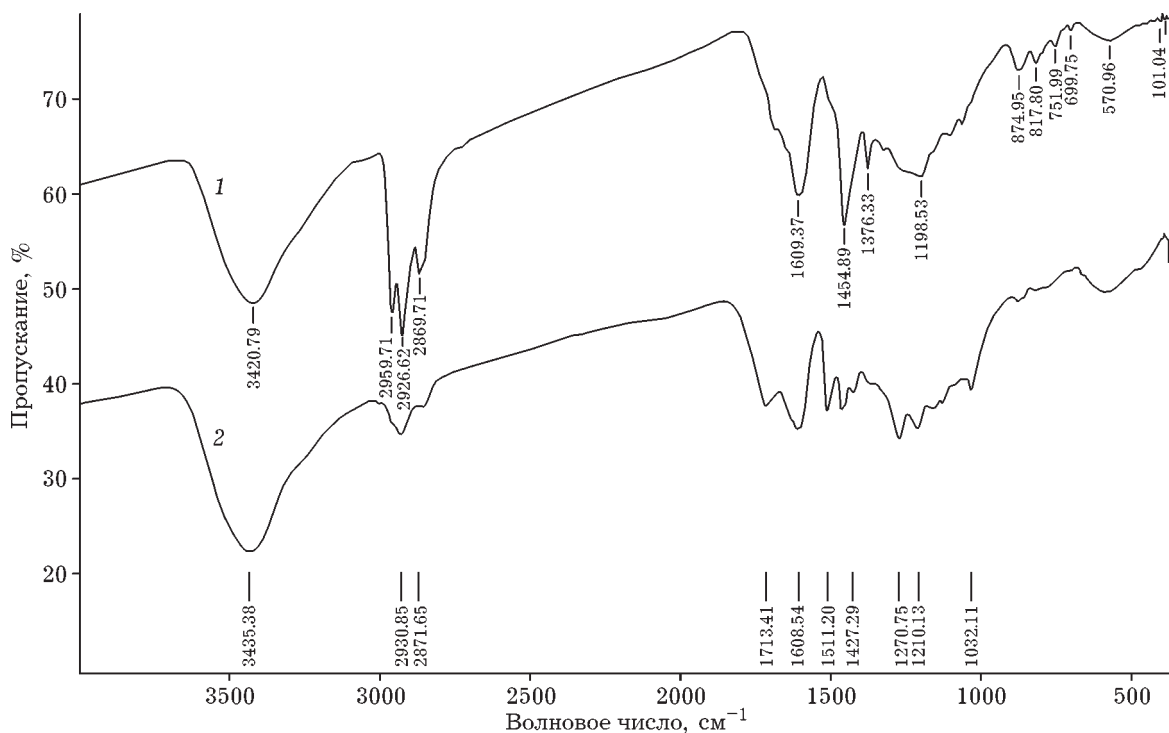


Рис. 3. ИК-спектры лигноасла (1) и исходного гидролизного лигнина (2).

ТАБЛИЦА 2

Доля атомов углерода в структурных фрагментах образцов лигномасла

Фрагменты и группы	Лигномасло			Диапазон ХС <sup>13</sup> С (δ), м. д.	Отнесение сигналов
	ЛМ-4	ЛМ-3	ЛМ <sub>м</sub> -2		
C=S	0.0017	0.0030	0.0047	250–220	C=S
C=O	0.0137	0.0050	0.0013	220–190	C=O кетонов
C(O)H	0.0072	0.0108	0.0020	210–185	C=O альдегидов
C(O)O	0.0282	0.0220	0.0138	185–164	C(O)O сложноэфирные
C <sub>ар</sub> -O (1)	0.0227	0.0727	0.0727	164–156	Окисленные ароматические группы (фенолы)
C <sub>ар</sub> -O (2)	0.0822	0.0410	0.0739	156–150	То же
C <sub>ар</sub> -C,H	0.3562	0.2292	0.2517	140–119	Ароматические атомы углерода
CH <sub>ар</sub>	0.0449	0.0544	0.0859	132–117	То же
C <sub>алк</sub> O (1)	0.0037	0.0007	0.0095	90–60	Окисленные алифатические группы
C <sub>алк</sub> O (2)	0.0112	0.0175	0.0126	78–50	То же
C <sub>алк</sub> (1)	0.1692	0.2262	0.1535	48–30	CH, CH <sub>2</sub> алифатические
C <sub>алк</sub> (2)	0.2591	0.3174	0.3184	30–5	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> алифатические
f <sub>а</sub>	0.5060	0.3974	0.4842	164–102	f <sub>а</sub> = I <sub>ар</sub> /I <sub>общ</sub>

ризуется пониженным по сравнению с исходным лигнином содержанием кислорода (С 80–87 %, Н 7.5–9.6 %; соотношения Н/С = 1.1–1.4, О/С = 0.03–0.09). По химическому составу ЛМ отвечает смеси мономерных и олигомерных фрагментов лигнина. Как правило, количество мономерной фракции (т. кип. 45–130 °С/2 мм рт. ст.) (ЛМ<sub>м</sub>) слабо зависит от природы спирта и составляет 33–42 %. Данные элементного анализа ЛМ<sub>м</sub> и олигомерной фракций отличаются незначительно.

В ИК-спектрах ЛМ (рис. 3) присутствуют полосы поглощения ассоциированных гидроксильных групп (3390–3400 см<sup>-1</sup>), валентных (2870–2960 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1370, 1450 см<sup>-1</sup>) колебаний метильных и метиленовых групп, валентных колебаний C=O в альдегидах, кетонах и эфирах карбоновых кислот (1700–1710 см<sup>-1</sup>). Снижение интенсивности поглощения в области 1000–1200 см<sup>-1</sup> по сравнению с исходным лигнином свидетельствует о разрыве арилэфирных связей лигнина. Практически отсутствуют колебания в области 1420–1440 см<sup>-1</sup> в результате отщепления метоксильных групп. Появление группы четких полос в области 700–870 см<sup>-1</sup> обусловлено деформационными колебаниями С–Н моно-, ди- и тризамещенных бензолов и фенолов.

В спектрах ЯМР <sup>13</sup>С наблюдаются резонансные сигналы атомов углерода ароматических

колец (140–117 м. д.) и атомов углерода насыщенных алифатических структур (48–5 м. д.). В табл. 2 приведены сведения о доли атомов углерода в структурных фрагментах образцов лигномасла ЛМ-3, ЛМ-4 и мономерной фракции ЛМ<sub>м</sub>-2, полученной вакуумной перегонкой лигномасла ЛМ-2. Незначительная доля резонансных атомов углерода в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С групп ОСН, ОСН<sub>2</sub> и ОМе в 1-м и 2-м положениях бензольного кольца (90–50 м. д.) свидетельствует о протекающих реакциях деметоксилирования и деоксигенирования. Природа используемого спирта незначительно влияет на соотношение одноатомных и двухатомных фенолов. В то же время при проведении реакции в *n*-BuOH (ЛМ-3) в большей степени образуются моно-, ди- и триал-

ТАБЛИЦА 3

Количество функциональных групп в образцах лигномасла, приходящихся на одно ароматическое кольцо

Функциональные группы	Образцы		
	ЛМ-4	ЛМ-3	ЛМ <sub>м</sub> -2
C=O	0.015	0.031	0.009
C(O)H	0.021	0.015	0.004
C(O)O	0.064	0.090	0.039
ОН <sub>фенол</sub>	0.082	0.028	0.080
ОН <sub>алкил</sub>	0.021	0.018	0.024

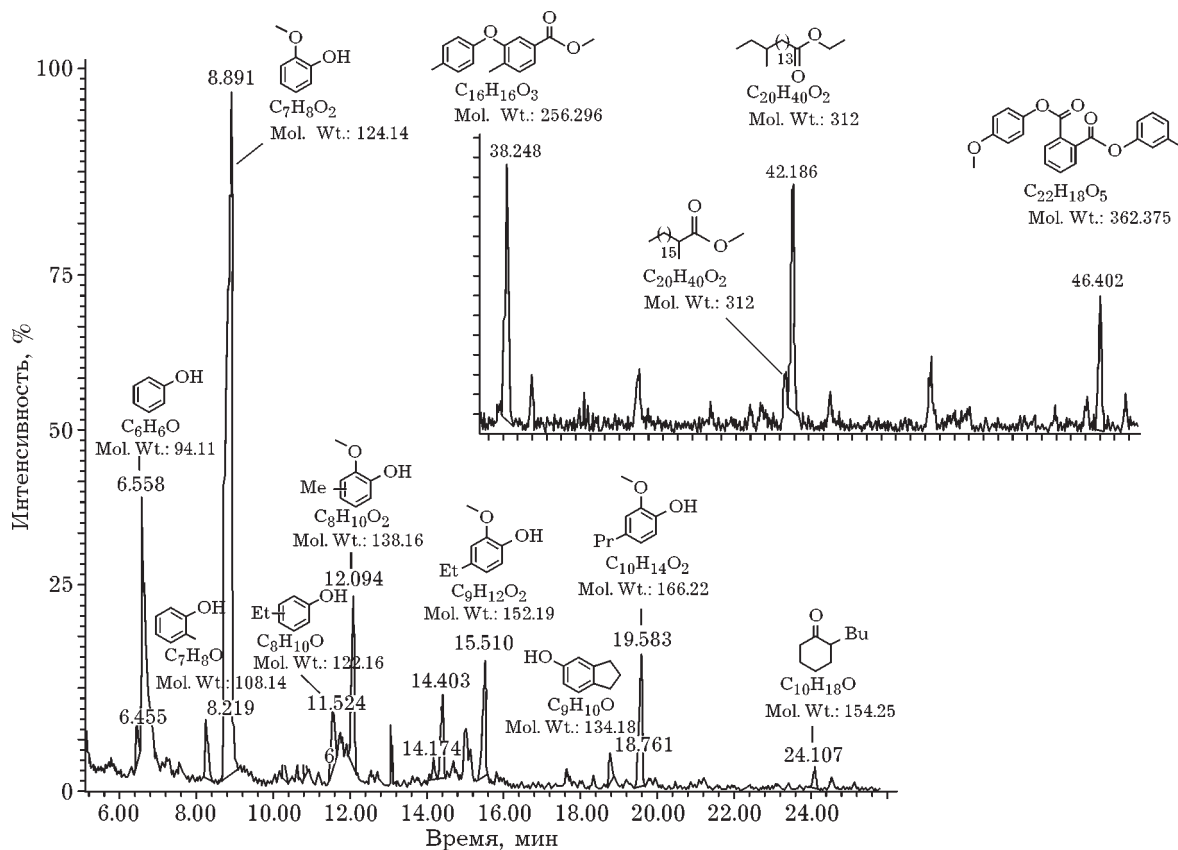


Рис. 4. Фрагменты хроматограммы перегоняемой в вакууме фракции лигномасла ЛМ<sub>м</sub>-4 (*n*-BuOH, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (1.5 мас. %), начальное давление водорода 20 атм, 334–343 °С, 5 ч).

килированные фенолы (степень ароматичности для ЛМ-3 и ЛМ-4 составляет 0.3974 и 0.5060 соответственно). Расчет количества функциональных групп, приходящихся на одно ароматическое кольцо, показывает, что наряду с разрывом эфирных связей протекают конденсационные процессы (табл. 3).

Состав перегоняемых в вакууме фракций лигномасла ЛМ<sub>м</sub> изучен с помощью хромато-масс-спектрометрии. Эти фракции в основном представлены одинаковым набором соединений (идентифицировано порядка 60 компонентов) (рис. 4). Преобладают (38–71 %) алкил- и метоксифенолы с различным положением заместителей с молекулярными ионами  $M^+$ : 108, 122, 136, 150, 164, 178, 192 и 138, 152, 166, 180. Наряду с производными фенола и пирокатехина присутствуют эфиры алкил- и арилкарбоновых кислот. Ароматические углеводороды (производные бензола) представлены слабо.

Сопоставление полученных результатов с данными [13–26] свидетельствует о том, что конверсия макромолекулы гидролизованного лиг-

нина в мономерные и олигомерные ароматические соединения (ЛМ) происходит в основном в результате гидролиза β-O-4'-арилэфирных связей. Содержащийся в лигнине кислород удаляется в виде CO<sub>2</sub> и CO (в газообразных продуктах), MeOH и H<sub>2</sub>O.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе термokatалитического гидрогенолиза гидролизованного лигнина в сверхкритических спиртах разработаны условия его количественного превращения в жидкие и газообразные продукты. Полученное лигномасло характеризуется пониженным по сравнению с исходным лигнином содержанием кислорода (соотношение O/C = 0.03–0.09) и может использоваться либо в сочетании с традиционными горючими ископаемыми (уголь, сланцы), либо «облагораживанием» известными приемами, применяемыми в нефтепереработке (гидрокрекинг, риформинг),

для получения моторных топлив нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (Программа фундаментальных исследований Президиума РАН V.47) с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ragauskas A. J., Nagy M., Kim D. H., Eckert C. A., Hallett J. P., Liotta C. L. // *Ind. Biotechnol.* 2006. No. 2. P. 5–65.
- 2 Chheda J. N., Huber G. W., Dumesic J. A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 7164–7183.
- 3 Alonso D. M., Bond J. Q., Dumesic J. A. // *Green Chem.* 2010. Vol. 12, No. 9. P. 1493–1513.
- 4 Badger P. C. Ethanol from Cellulose: A General Review // *Trends in New Crops and New Uses.* / J. Janick and A. Whipkey (Eds). ASHS Press: Alexandria, 2002. P. 17–21.
- 5 Варфоломеев С. Д., Ефременко Е. Н., Крылова Л. П. // *Усп. химии.* 2010. Т. 79, Вып. 6. С. 544–564.
- 6 Pandey M. P., Kim C. S. // *Chem. Eng. Technol.* 2011. Vol. 34, No. 1. P. 29–41.
- 7 Roberts V. M., Stein V., Reiner T., Lemonidou A., Li X., Lercher J. A. // *Chemistry.* 2011. Vol. 17, No. 21. P. 5939–5948.
- 8 Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C. // *Bioresour. Technol.* 2001. Vol. 79, No. 3. P. 277–299.
- 9 Saka S., Konishi R. // *Progress in thermochemical biomass conversion* / A. V. Bridgwater (Ed). Oxford: Blackwell, 2003. P. 1338–1348.
- 10 De Wild P., Van der Laan R., Kloekhorst A., Heeres E. // *Environ. Progress & Sustain. Energy.* 2009. Vol. 28, No. 3. P. 461–469.
- 11 Zakzeski J., Buijninx P. C. A., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M. // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110, No. 6. P. 3552–3599.
- 12 Wang H., Tucker M., Ji Y. // *J. Appl. Chem.* 2013. ID 838645.
- 13 Sipilä K., Korhonen M. // *Biomass Fuels.* 1996. P. 215–224.
- 14 Ferdous D., Dalai A. K., Bej S. K., Thring R. W. // *Energy&Fuels.* 2002. Vol. 16, No. 6. P. 1405–1412.
- 15 Wei L., Xu S., Zhang L., Zhang H., Liu C., Zhu, H., Liu S. // *Fuel Proc. Technol.* 2006. Vol. 87, No. 10. P. 863–871.
- 16 Yang H., Yan R., Chen H. // *Fuel.* 2007. Vol. 86. P. 1781–1788.
- 17 Torr K. M., van de Pas D. J., Cazeils E., Suckling I. D. // *Biores. Technol.* 2011. Vol. 102, No. 16. P. 7608–7611.
- 18 Song Q., Wang F., Xu J. // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48, No. 56. P. 7019–77021.
- 19 Johnson D. K., Chum H. L., Baldwin R. M. // *Thermochemical Biomass Conversion* / A. V. Bridgwater, J. L. Kuester (Eds.). London: Elsevier, 1988. P. 485–496.
- 20 Wahyudiono W., Sasaki M., Goto M. // *Chem. Eng. Proc.* 2008. Vol. 47, No. 9–10. P. 1609–1619.
- 21 Takami S., Ocuda K., Man X., Umetsu M., Ohara S., Adschri T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51. P. 4804–4808.
- 22 Yang T. L.-K., Matsumura Y. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51. P. 11975–11988.
- 23 Miller J. E., Evans L., Littlewolf A., Trudell D. E. // *Fuel.* 1999. Vol. 78. P. 1362–1366.
- 24 Пат. 5959167 США, 1999.
- 25 Пат. 6172272 США, 2001.
- 26 Ye Y., Fan J., Chang J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51. P. 103–110.
- 27 Zhu S. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2008. Vol. 83, No. 6. P. 777–779.
- 28 Stärk K., Taccardi N., Bösmann A., Wasserscheid P. // *ChemSusChem.* 2010. Vol. 3, No. 6. P. 719–723.
- 29 Cox B. J., Ekerdt J. G. // *Bioresource Technology.* 2012. Vol. 118. P. 584–588.
- 30 Ponomarev A. V., Bludenko A. V., Chulkov V. N., Liakumovich A. G., Yakushev I. A., Yarullin R. S. // *Mendeleev Commun.* 2008. Vol. 18. P. 156–157.
- 31 Ponomarev A. V. // *Radiation Physics and Chemistry.* 2009. No. 78. P. 345–350.
- 32 Toledano A., Serrano L., Pineda A., Romero A. A., Luque R., Labidi J. // *Appl. Catal. B.* 2014. Vol. 145. P. 43–55.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.015>
- 33 Yan N., Zhao C., Dyson P. J., Wang C., Liu L., Kou Y. // *ChemSusChem.* 2008. Vol. 1. P. 626–629.
- 34 Kleinert M., Barth T. // *Chem. Eng. Technol.* 2008. Vol. 31, No. 5. P. 736–745.
- 35 Gellerstedt G., Li J., Eide I., Kleinert M., Barth T. // *Energy&Fuels.* 2008. Vol. 22, No. 6. P. 4240–4244.
- 36 Kleinert M., Gasson J. R., Eide I., Hilmen A.-M., Barth T. // *Cellulose Chem. Technol.* 2011. Vol. 45, No. 1–2. P. 3–12.
- 37 Gasson J. R., Forchheim D., Sutter T., Hornung U., Kruse A., Barth T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, No. 32. P. 10595–10606.
- 38 Forchheim D., Gasson J. R., Hornung U., Kruse A., Barth T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51, No. 32. P. 15053–15063.
- 39 Рохин А. В., Каницкая Л. В., Калихман И. Д. // *Химия древесины.* 1992. № 1. С. 76–79.
- 40 Трофимов Б. А., Опарина Л. А., Высоцкая О. В., Гусарова Н. К. // *Материалы науч.-практ. конф. “Лесной и химический комплексы – проблемы и решения”.* Красноярск, 2009. Т. 1. С. 222–229.
- 41 Пат. 2409539 РФ, 2011.