

Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 1

УДК 615.322:547.913(571)

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НАТРОННОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО 2-ПРОПАНОЛА

© А. Д. Ивахнов, И. С. Шаврина, Д. С. Косяков*, И. И. Пиковской, И. О. Думанский

Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»,
Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова,
163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17

* E-mail: d.kosyakov@narfu.ru

Поступила в Редакцию 25 июля 2019 г.
После доработки 19 сентября 2019 г.
Принята к публикации 27 сентября 2019 г.

Приведены результаты оптимизации условий процесса деполимеризации натронного лигнина в среде сверхкритического 2-пропанола с целью получения низкомолекулярных ароматических соединений, являющихся потенциальным возобновляемым сырьем для органического синтеза, производства различных продуктов и материалов. Использован планированный эксперимент, основанный на построении центрального композиционного ротатбельного униформ-плана второго порядка для трех переменных (температура, продолжительность процесса, жидкостный модуль), варьирующихся на пяти уровнях. Целевыми параметрами для оптимизации являлись степень конверсии лигнина в растворимые продукты и их молекулярная масса. На основе полученных зависимостей данных параметров от выбранных переменных определены оптимальные условия деполимеризации (450°C, 8 мин, жидкостный модуль 20), обеспечивающие степень конверсии лигнина на уровне 73%. Методом масс-спектрометрии высокого разрешения показано, что образующиеся продукты деполимеризации имеют чрезвычайно сложный компонентный состав, включающий преимущественно мономерные и димерные фенолы.

Ключевые слова: лигнин; сверхкритический флюид; 2-пропанол; деполимеризация; планированный эксперимент

DOI: 10.31857/S0044461820010119

Лигнин является вторым по распространенности биополимером в природе после целлюлозы и составляет до трети биомассы растений [1]. Это делает его важнейшим перспективным возобновляемым источником различных органических соединений и сырьем для производства широкого круга продуктов, альтернативным ископаемым углеводородам. Особого внимания в этом плане заслуживают технические лигнины, образующиеся в процессе производства целлюлозы, а также биотоплив (этанол, бутанол) из растительного сырья [2]. Одной из важных причин слабого вовлечения технических лигнинов в хозяйственный оборот (помимо сжигания) является отсутствие эффективных технологий их конверсии в низкомолекулярные ароматические соединения, имеющие наибольшую ценность как сырье для органического синтеза, производства различных продуктов и материалов. Так, даже без предварительного разделения

на отдельные компоненты сложные смеси получаемых из лигнина низкомолекулярных фенолов могут быть использованы для получения фенолформальдегидных смол с улучшенными потребительскими свойствами и низкой эмиссией формальдегида [3]. В связи с этим ведутся активные поиски путей деполимеризации лигнинов, среди которых наибольшее количество публикаций посвящено пиролизу, каталитическому гидрогенолизу и окислению, кислотному и щелочному гидролизу [4–12].

Весьма актуальным и перспективным представляется также направление работ, основанное на применении в качестве растворителей и деполимеризующих агентов сверхкритических растворителей, позволяющих достигать высокой степени конверсии лигнинов благодаря жестким условиям проведения процесса [13, 14]. В литературе описано применение в качестве деполимеризующих агентов сверхкрити-

ческих воды, метанола и этанола, водно-спиртовых смесей, предложены схемы протекания сольволитических процессов в таких средах и установлены некоторые продукты конверсии лигнина [6, 13, 15–18]. Недостатком сверхкритической воды является низкая растворяющая способность по отношению к лигнину и продуктам его деструкции, а также протекание нежелательных процессов конденсации, снижающих выход низкомолекулярных соединений [19]. Важным аспектом применения органических растворителей в сверхкритических технологиях является их термическая стабильность — низшие спирты и апротонные растворители с высокой растворяющей способностью по отношению к лигнину в сверхкритических условиях образуют значительное количество жидких и газообразных продуктов деструкции [20–22]. В этом плане наиболее предпочтительным деполимеризующим агентом выступает 2-пропанол, обладающий высокой растворяющей способностью по отношению к лигнину [23] и наибольшей среди низших спиртов устойчивостью в сверхкритических условиях, необходимых для деполимеризации лигнинов [20]. Помимо доступности и низкой стоимости существенным преимуществом 2-пропанола является также его способность в сверхкритических условиях выступать донором водорода для реализации восстановительной гидрогенизационной деполимеризации лигнина [2] с получением множества ценных продуктов. При решении этой задачи 2-пропанол способен составить конкуренцию таким известным и более дорогим донорам водорода, как муравьиная кислота и тетралин [24, 25]. Использование 2-пропанола с добавками воды и гетерогенного катализатора на основе родия и оксидов редкоземельных элементов позволило авторам работы [19] достичь 80%-ной конверсии крафт-лигнина в низкомолекулярные продукты с высокой долей алкилфенолов. Несмотря на это, процессы деполимеризации лигнина в среде 2-пропанола до сих пор изучены недостаточно, что связано с большим количеством параметров, влияющих на выход целевых продуктов.

Целью настоящего исследования являлась оптимизация условий деполимеризации натронного лигнина в среде сверхкритического 2-пропанола, направленная на достижение максимального выхода низкомолекулярных продуктов в технологически приемлемых условиях. Учитывая сложность исследуемой системы, для решения поставленной задачи использовали методы активного планирования многофакторного эксперимента, позволяющие получить квадратичную регрессионную модель влияния на процесс не менее трех факторов [26–29].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использован типичный представитель технических лигнинов — образец щелочного (натронного) лигнина, полученный в результате натронной делигнификации [30] еловой древесины (опилки) в лабораторных условиях. Режим делигнификации: подъем температуры варочного раствора до 100°C — 30 мин, изотермическая ступень 100°C — 90 мин, подъем температуры до 180°C — 60 мин, изотермическая ступень 180°C — 240 мин. Соотношение жидкой и твердой фаз (жидкостный модуль) — 5, содержание активной щелочи (NaOH) — 120 г·л⁻¹. Полученный варочный раствор отфильтровывали от волокнистого целлюлозного остатка после охлаждения до 50°C и подкисляли серной кислотой до pH 3. Выделившийся лигнин отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах сульфат-иона. Полученный препарат высушивали в вакууме при 40°C.

Влажность препарата натронного лигнина составляла 3.5%, зольность — 0.1%. По данным элементного анализа, выполненного с использованием CHNS-анализатора EuroEA-3000 (Eurovector, Италия), содержание углерода и водорода составляло 63.1 и 6.94% соответственно. Полисахаридная фракция не обнаружена. Эмпирическая брутто-формула структурного звена в расчете на гваяцилпропановую структурную единицу — C₁₀H_{13.4}O_{3.61}, его молекулярная масса — 191 Да.

Обработку лигнина сверхкритическим 2-пропанолом проводили с использованием лабораторной реакционной системы TI-LabSys-100 Control производства TOP Industrie (Франция), представляющей собой нагреваемый автоклав объемом 100 мл, выполненный из коррозионностойкого сплава Инконель-718, с магнитной мешалкой, контролем температуры и давления, блоком управления. Максимальные допустимые температура и давление составляли 700°C и 800 атм соответственно.

Точную навеску лигнина массой 1 г помещали в автоклав, добавляли необходимый объем 2-пропанола квалификации х.ч. (Компонент-Реактив, Россия) для получения заданного жидкостного модуля и после герметизации поднимали температуру (~15 град·мин⁻¹) до достижения необходимого значения. После выдерживания в течение заданного времени при постоянном перемешивании реакционную систему охлаждали, сдували образовавшиеся газообразные продукты, а содержимое автоклава количественно переносили на пористый стеклянный фильтр (ПОР

160). Твердый остаток отделяли, промывали 2-пропанолом до получения бесцветных промывных вод, высушивали и определяли его выход гравиметрическим методом.

Степень конверсии лигнина (K) рассчитывали по разности масс исходного лигнина (m_{lig}) и твердого остатка (m_s):

$$K = \frac{m_{\text{lig}} - m_s}{m_{\text{lig}}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Среднечисленную (M_n) и среднемассовую (M_w) молекулярные массы растворимых продуктов деполимеризации определяли методом эксклюзионной хроматографии [31] с использованием хроматографической системы LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония) со спектрофотометрическим детектором SPD-20A. Разделение проводили при 40°C на колонке для анализа водорастворимых полимеров MCX 300 × 8 мм с размером пор 1000 Å (PSS, Германия). Детектирование проводили при длине волны 275 нм. В качестве подвижной фазы и растворителя пробы использовали 0.1 М раствор гидроксида натрия. Градуировка системы проводилась по стандартным монодисперсным образцам поли(стиролсульфоната) натрия (PSS, Германия).

Масс-спектры высокого разрешения продуктов деполимеризации лигнина получали с использованием масс-спектрометра на основе орбитальной ионной ловушки Q Exactive Plus (Thermo Scientific, США) при разрешении 70 000 ($M/\Delta M$). Применяли допированную ацетоном фотоионизацию при атмосферном

давлении в режиме генерации отрицательных ионов [16, 32] с использованием источника ионов Ion Max, оснащенного криптоновой лампой в качестве источника излучения. Использовали следующие параметры ионного источника: давление осушающего газа — 20 усл. ед., потоки распыляющего газа и газа завесы — 5 и 2 усл. ед. соответственно, температура линии десольватации — 250°C, температура испарителя — 500°C, радиочастотное напряжение на S-линзе — 55 усл. ед. Ввод раствора продуктов деполимеризации лигнина (5 мкл) концентрацией 50 мг·л⁻¹ в смеси ацетон–вода (9:1) осуществляли в поток растворителя (200 мкл·мин⁻¹) с последующим вычитанием фонового сигнала растворителя из масс-спектра исследуемого образца. Погрешность определения масс ионов не превышала 3 ppm. На основе точных масс определяли элементные составы (брутто-формулы) продуктов деполимеризации лигнина.

Планированный эксперимент по оптимизации условий деполимеризации лигнина реализован с построением ротатабельного композиционного равномерного плана второго порядка [29]. В качестве независимых переменных были выбраны температура (T), продолжительность обработки (D) и жидкостный модуль (Z), при этом выходными параметрами являлись степень конверсии лигнина и среднечисленная молекулярная масса продуктов деполимеризации. Общий вид уравнения регрессии представляет собой смешанный полином второй степени:

$$K = b_0 + b_1t + b_2d + b_3z + b_{12}td + b_{13}tz + b_{23}dz + b_{11}t^2 + b_{22}d^2 + b_{33}z^2, \quad (2)$$

$$M_n = b_0 + b_{1t} + b_{2d} + b_{3z} + b_{12}td + b_{13}tz + b_{23}dz + b_{11}t^2 + b_{22}d^2 + b_{33}z^2, \quad (3)$$

где $t = (T - 300)/100$; $d = (D - 210)/120$; $z = (Z - 25)/10$; b_i — коэффициенты, характеризующие влияние соответствующих параметров проведения процесса на степень конверсии лигнина.

При построении плана в качестве основного уровня T , D и Z выбраны соответственно: 300°C, 210 мин и 25. Интервалы варьирования составили 100°C, 120 мин и 10. Звездное плечо плана (α) — 1.682. Обработку результатов планированного эксперимента с получением уравнений регрессии и поверхностей отклика осуществляли с использованием программного обеспечения Microsoft Excel 2016.

Обсуждение результатов

Матрица планирования в натуральном и кодированном виде, а также полученные величины степени

конверсии лигнина и молекулярных масс образующихся продуктов при варьировании условий эксперимента представлены в табл. 1.

На основании величины M_n рассчитана формальная степень полимеризации продуктов (N) с использованием массы структурного звена, определенной по данным элементного анализа. Параметр N позволяет формально выделить условия проведения процесса деполимеризации, приводящие к образованию преимущественно мономерных продуктов.

Полученные экспериментальные данные использованы для расчета коэффициентов уравнений регрессии (табл. 2) в рамках принятой модели (2), (3), связывающей значения степени конверсии и среднечисленной молекулярной массы с условиями проведения процесса. Статистическая адекватность полученных регрессионных зависимостей подтверждается

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента и полученные величины степени конверсии лигнина, среднечисленной молекулярной массы и формальной степени полимеризации продуктов в зависимости от условий проведения эксперимента

Величина фактора			Величина фактора в кодированном виде			$K, \%$	$M_n, \text{Да}$	N
$T, ^\circ\text{C}$	$D, \text{мин}$	Z	t	d	z			
200	90	15	−1	−1	−1	41.9	726	3.8
400	90	15	+1	−1	−1	60.5	266	1.4
200	330	15	−1	+1	−1	26.1	656	3.5
400	330	15	+1	+1	−1	60.0	210	1.1
200	90	35	−1	−1	+1	20.9	805	4.2
400	90	35	+1	−1	+1	75.0	281	1.5
200	330	35	−1	+1	+1	47.2	696	3.7
400	330	35	+1	+1	+1	57.8	196	1.0
132	210	25	− α	0	0	39.5	777	4.1
468	210	25	+ α	0	0	60.5	208	1.1
300	8	25	0	− α	0	56.6	341	1.8
300	412	25	0	+ α	0	54.5	325	1.7
300	210	8	0	0	− α	46.4	207	1.1
300	210	41	0	0	+ α	60.9	290	1.5
300	210	25	0	0	0	56.3	300	1.6
300	210	25	0	0	0	63.0	313	1.7
300	210	25	0	0	0	58.7	316	1.7
300	210	25	0	0	0	66.5	313	1.7
300	210	25	0	0	0	60.5	286	1.5
300	210	25	0	0	0	56.0	302	1.6

высокой сходимостью результатов эксперимента и расчетных данных (рис. 1) — величины коэффициентов корреляции для параметров K и M_n составили 0.84 и 0.96 соответственно.

Сравнение абсолютных значений коэффициентов b_i (табл. 2) свидетельствует о том, что режимные

параметры в разной степени влияют на величины степени конверсии и молекулярных масс продуктов деполимеризации лигнина.

Величины коэффициентов b_1 , b_3 и b_{23} положительны в уравнении регрессии (2) для степени конверсии, что отражает возрастание доли лигнина, пе-

Таблица 2

Значения коэффициентов уравнений регрессии зависимости степени конверсии лигнина и средней молекулярной массы образующихся продуктов деполимеризации от температуры, продолжительности сверхкритической обработки и жидкостного модуля

Выходной параметр	Коэффициенты										R	$\delta, \%$
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{11}	b_{22}	b_{33}		
$K, \%$	59	11.2	−0.8	2.7	−3.5	0	3.2	−3.8	0	−2.6	0.83	15
$M_n, \text{Да}$	301	−211	−25.4	19.0	0	−14.8	0	91.4	35.0	0	0.95	10
N	2.4	−1.7	−0.2	0.15	0	−0.12	0	0.73	0.28	0	0.95	10

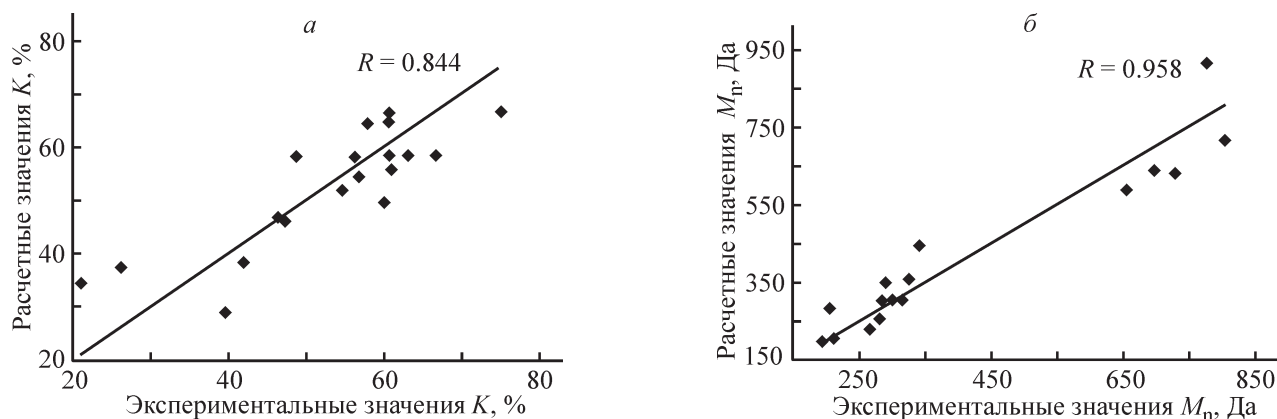


Рис. 1. Сходимость экспериментальных и расчетных величин степени конверсии (а) и среднечисленной молекулярной массы (б).

решедшего в растворимое состояние, с увеличением температуры и жидкостного модуля (рис. 2, 3). Рост величины Z (b_3) приводит к снижению концентрации продуктов деструкции лигнина в сверхкритическом флюиде и как следствие уменьшает вероятность их конденсации. Значительное положительное влияние повышенных температур (b_1) на величину K говорит о более высоком значении температурного коэффициента скорости для процессов деструкции по сравнению с процессами конденсации. Имеет место и взаимное влияние факторов, как положительное — $b_{23} > 0$ (совместное изменение продолжительности процесса и жидкостного модуля), так и отрицательное — $b_{12} < 0$ (совместное изменение температуры и продолжительности). Другими словами, наблюдается усиление влияния жидкостного модуля процесса при увеличении продолжительности сверхкритической обработки, что способствует развитию деструктивных процессов, а также ослабление влияния температуры при увеличении продолжительности, свидетельствующее о возможности снижения температуры процесса при его большей продолжительности для достижения заданной величины степени конверсии лигнина. Квадратичные коэффициенты b_{11} и b_{33} имеют отрицательное значение, а значит, поверхности отклика по параметрам температура и жидкостный модуль будут выпуклыми и существуют оптимальные величины T и Z , при которых возможно достижение максимальной величины степени конверсии. В целом увеличению доли лигнина, перешедшего в раствор, способствует быстрый высокотемпературный режим при высоком значении жидкостного модуля, при котором процессы деструкции макромолекул лигнина протекают более интенсивно, чем процессы конденсации образующихся низкомолекулярных соединений.

Учитывая, что конверсия лигнина в растворимые продукты в первую очередь обусловлена процессами

деполимеризации, рассмотрение молекулярной массы образующихся продуктов в качестве выходного параметра в уравнении (3) позволяет сделать аналогичные выводы. Как и для известных промышленных способов делигнификации древесины (натронный, сульфатный, сульфитный), увеличение температуры положительно сказывается на накоплении наиболее низкомолекулярных продуктов деструкции ($b_1 \ll 0$) за счет интенсификации реакций разрушения простых эфирных связей в макромолекуле лигнина (рис. 4, 5). При этом на конденсационных превращениях продуктов деструкции лигнина рост температуры сказывается слабо. Влияние продолжительности и жидкостного модуля по сравнению с влиянием температуры на среднечисленные молекулярные массы продуктов ослаблено ($b_2, b_3 \ll b_1$ по абсолютным величинам). В то же время сопоставление данного эффекта с результатами регрессионного анализа для степени конверсии привлекает внимание к противоположному действию продолжительности и жидкост-

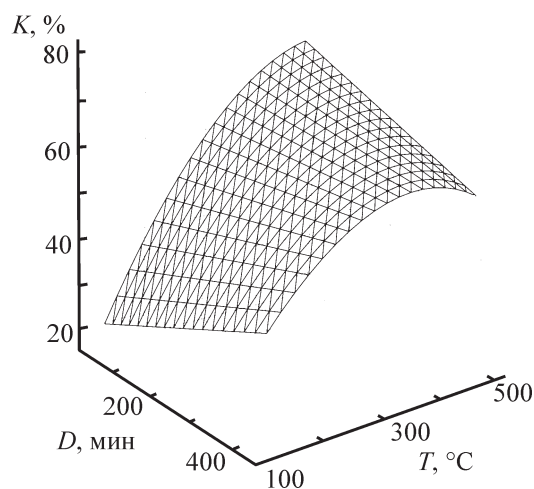


Рис. 2. Влияние температуры и продолжительности процесса на степень конверсии лигнина.

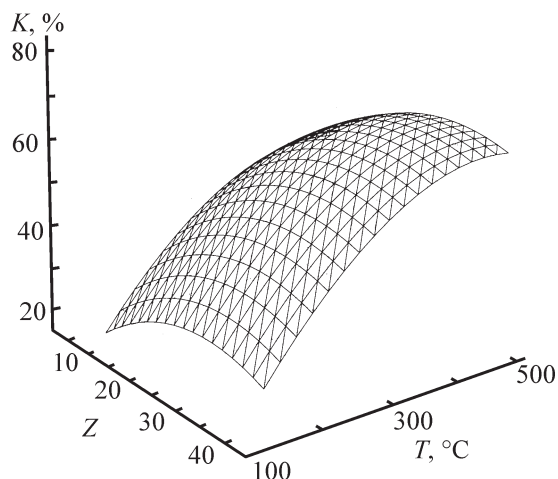


Рис. 3. Влияние температуры и жидкостного модуля на степень конверсии лигнина.

ного модуля на величины M_n и K — возрастание D приводит одновременно к снижению как доли перешедшего в раствор лигнина, так и молекулярной массы образовавшихся продуктов. Аналогично большой избыток сверхкритического флюида по отношению к лигнину ведет как к увеличению степени конверсии, так и получению в результате сверхкритической обработки более крупных растворимых олигомеров (димеры, тримеры) вместо мономерных фенольных соединений. Данный факт отражает существенное различие M_n и K как выходных параметров при оптимизации процесса деполимеризации и соответственно различие оптимальных условий, обеспечивающих максимальную конверсию лигнина в растворимые продукты или целевое получение мономеров. Парное взаимное влияние факторов на величины среднечисленных молекулярных масс продуктов деструкции лигнина практически отсутствует — коэффициенты

b_{23} и b_{33} равны нулю, а коэффициент b_{22} имеет минимальное абсолютное значение.

Как видно из представленных графических зависимостей (рис. 4, 5), поверхности отклика имеют экстремальный (вогнутый) характер (коэффициенты b_{11} и b_{22} положительны) за счет преимущественного влияния температуры и продолжительности процесса. Таким образом, с целью получения наиболее низкомолекулярных продуктов (прежде всего мономеров) сверхкритическую обработку следует проводить при высоких значениях температуры и умеренной продолжительности.

В результате исследования полученных уравнений регрессии (2) и (3) определены оптимальные условия проведения процесса конверсии натронного лигнина в среде сверхкритического 2-пропанола, соответствующие наибольшей степени конверсии исходного лигнина и достижению наименьшей степени полимеризации получаемых продуктов (табл. 3).

Если оптимальные для обоих выходных параметров величины температуры достаточно близки и могут быть приняты равными 450°C , то, как было показано выше, оптимальные параметры продолжительности процесса и жидкостного модуля, обеспечивающие высокую степень конверсии и низкие значения молекулярных масс продуктов, сильно различаются. Считая приоритетным максимальный выход растворимых продуктов деполимеризации, сверхкритическую обработку рационально проводить при жидкостном модуле 20 и продолжительности 8–10 мин. В этих условиях нами проведен дополнительный проверочный эксперимент в трех повторностях (табл. 4), полностью подтвердивший работоспособность используемой модели и правильность проведенных расчетов.

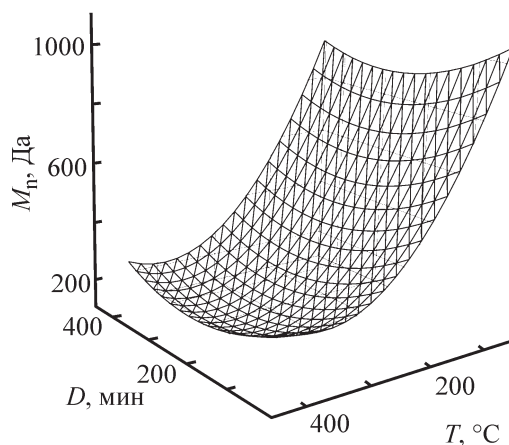


Рис. 4. Влияние температуры и продолжительности процесса на среднечисленную молекулярную массу продуктов деструкции лигнина.

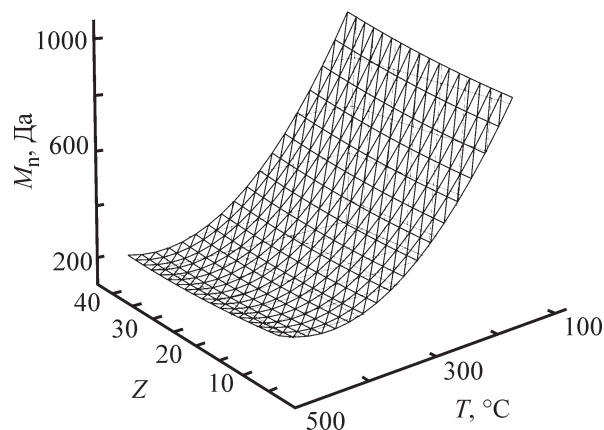


Рис. 5. Влияние температуры и жидкостного модуля на среднечисленную молекулярную массу продуктов деструкции лигнина.

Таблица 3

Результаты оптимизации условий сверхкритической обработки натронного лигнина для достижения максимальной степени конверсии и минимальной степени полимеризации образующихся продуктов

Целевой параметр	Оптимальные условия			Расчетные значения параметров в оптимальных условиях		
	$T, ^\circ\text{C}$	$D, \text{мин}$	Z	$K, \%$	$M_n, \text{Да}$	N
$K, \%$	468	8	20	78.5	349	1.8
$M_n, \text{Да}$	402	253	8	50.4	169	0.9

Таблица 4

Сравнение величин степени конверсии натронного лигнина в среде сверхкритического 2-пропанола, среднечисленной молекулярной массы образующихся продуктов и условной степени их полимеризации, полученных расчетным и экспериментальным путем при температуре 450°C , продолжительности обработки 8 мин и жидкостном модуле 20

Метод определения	$K, \%$	$M_n, \text{Да}$	N
Расчет	77 ± 11	332 ± 33	1.7
Эксперимент	73 ± 3	260 ± 40	1.3

Выбранные условия проведения процесса деполимеризации в среде 2-пропанола позволили обеспечить переход в растворенное состояние 73% массы исходного натронного лигнина при использовании быстрой обработки. Достигнутая величина степени конверсии сопоставима с результатами, описанными в литературе для подхода к деполимеризации лигнина, основанного на использовании дорогих каталитических систем [19].

Для более детальной характеристики образующихся в предложенных оптимальных условиях сверх-

критической обработки продуктов деполимеризации лигнина использован метод масс-спектрометрии высокого разрешения с допированной ацетоном фотоионизацией при атмосферном давлении. Полученный масс-спектр (рис. 6) показывает преобладание мономерных и димерных соединений (m/z 150–380), а также присутствие небольшого количества тримеров (m/z 400–600), что хорошо согласуется с данными эксклюзионной хроматографии (табл. 4).

Компонентный состав продуктов деполимеризации отличается исключительной сложностью — всего

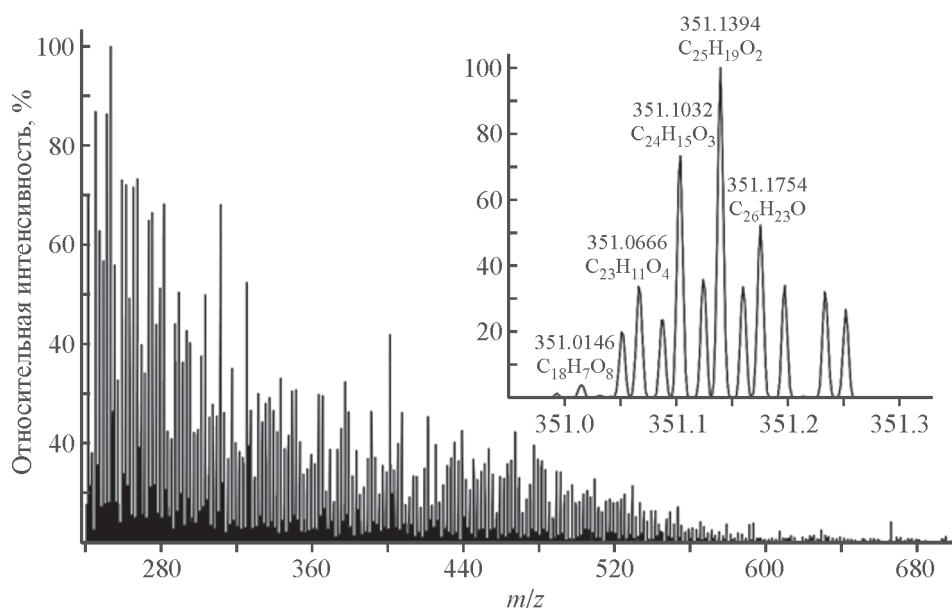


Рис. 6. Масс-спектр продуктов деполимеризации натронного лигнина, полученный в режиме допированной диоксаном фотоионизации при атмосферном давлении.

в масс-спектре детектируется порядка 3000 пиков депротонированных молекул $[M-H]^-$ ароматических соединений с относительной интенсивностью более 0.1%. Среди мономерных продуктов деполимеризации лигнина наибольшую относительную интенсивность в масс-спектрах имеют сигналы ионов с m/z 93.0343 $[C_6H_5O]^-$ (45%), 107.0502 $[C_7H_7O]^-$ (75%) и 121.0659 $[C_8H_9O]^-$ (100%), которые относятся к фенолу, метил- и диметилфенолам соответственно. Преобладание данных соединений свидетельствует о протекании процессов глубокой деструкции лигнина в среде сверхкритического 2-пропанола, сопровождающейся не только разрывом связей между фенилпропановыми структурными единицами макромолекул, но и дальнейшей деградацией образующихся фрагментов с отщеплением функциональных групп.

Выводы

Применение метода активного планированного эксперимента позволило оптимизировать условия деполимеризации натронного лигнина в среде сверхкритического 2-пропанола как с точки зрения достижения максимальной конверсии биополимера в растворимые низкомолекулярные продукты, так и с целью получения преимущественно мономерных ароматических соединений. Установлено, что оптимальная температура лежит в интервале 400–470°C, при этом в первом случае должна проводиться быстрая (8–10 мин) сверхкритическая обработка при высоком значении жидкостного модуля (20), а во втором предпочтительной является умеренная продолжительность процесса (~4 ч) при соотношении растворителя и лигнина 8:1. Достигнутая в оптимальных условиях степень конверсии натронного лигнина составила 73%. Образующиеся продукты деполимеризации имеют чрезвычайно сложный компонентный состав (до 3000 соединений), в котором преобладают мономерные и димерные фенолы, являющиеся продуктами не только разрушения связей между фенилпропановыми структурными единицами макромолекул лигнина, но и деградации последних с отщеплением функциональных групп.

Благодарности

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администра-

ции Архангельской области (грант № 17-43-290657). Изучение продуктов деполимеризации лигнина методом масс-спектрометрии высокого разрешения выполнено в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-33-00705-мол-а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ивахнов Артем Дмитриевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2822-9192>

Шаврина Ирина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3272-3185>

Косяков Дмитрий Сергеевич, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5223-6857>

Пикувской Илья Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6149-6770>

Думанский Игорь Олегович, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5767-985X>

Список литературы

- [1] Heitner C., Dimmel D. R., Schmidt J. A. Lignin and lignans: Advances in chemistry. Boca Raton: CRC Press, 2010. 683 p.
- [2] Xu C., Ferdosian F. Conversion of lignin into bio-based chemicals and materials. Berlin: Springer-Verlag GmbH Germany, 2017.
- [3] Li J., Zhang J., Zhang S., Gao Q., Li J., Zhang W. Alkali lignin depolymerization under eco-friendly and cost-effective NaOH/urea aqueous solution for fast curing bio-based phenolic resin // *Industrial Crops and Products*. 2018. V. 120. P. 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.027>
- [4] Cheng C., Wang J., Shen D., Xue J., Guan S., Gu S., Luo K. H. Catalytic oxidation of lignin in solvent systems for production of renewable chemicals // *Polymers*. 2017. V. 9. N 6 (240). P. 1–25. <https://doi.org/10.3390/polym9060240>
- [5] Ha J.-M., Hwang K.-R., Kim Y.-M., Jae J., Kim K.-H., Lee H.-W., Kim J.-Y., Park Y.-K. Recent progress in the thermal and catalytic conversion of lignin // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2019. V. 111. P. 422–441. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.034>
- [6] Liu C., Wu S., Zhang H., Xiao R. Catalytic oxidation of lignin to valuable biomass-based platform chemicals // *Fuel Processing Technol.* 2019. V. 191. P. 181–201. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.007>
- [7] Chio C., Sain M., Qin W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2019. V. 107. P. 232–249. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.008>

- [8] Ren T., Qi W., Su R., He Z. Promising techniques for depolymerization of lignin into value-added chemicals // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 1–17. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801428>
- [9] Pineda A., Lee A. F. Heterogeneously catalyzed lignin depolymerization // *Appl. Petrochem. Res.* 2016. V. 6. N 3. P. 243–256. <https://doi.org/10.1007/s13203-016-0157-y>
- [10] Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Xu C. Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: effects of catalysts and solvents // *Bioresource Techn.* 2015. V. 190. P. 416–419. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.074>
- [11] Krutov S. M., Evtuguin D. V., Ipatova E. V., Santos S. A. O., Sazanov Y. N. Modification of acid hydrolysis lignin for value added applications by micronization followed by hydrothermal alkaline treatment // *Holzforschung*. 2015. V. 69. N 6. P. 761–768. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0264>
- [12] Toledano A., Serrano L., Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts // *J. Chem. Techn. Biotechn.* 2012. V. 87. P. 1593–1599. <https://doi.org/10.1002/jctb.3799>
- [13] Wang X., Zhou J.-H., Li H.-M., Sun G.-W. Depolymerization of lignin with supercritical fluids: A Review // *Advanced Mater. Res.* 2013. V. 821–822. P. 1126–1134. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.821-822.1126>
- [14] Pérez E., Tuck C. O., Poliakoff M. Valorisation of lignin by depolymerisation and fractionation using supercritical fluids and conventional solvents // *J. Supercritical Fluids*. 2018. V. 133. P. 690–695. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.033>
- [15] Pérez E., Tuck C. O. Quantitative analysis of products from lignin depolymerisation in high temperature water // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 99. P. 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.11.053>
- [16] Косяков Д. С., Ипатова Е. В., Крутов С. М., Ульяновский Н. В., Пиковской И. И. Исследование продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина методом масс-спектрометрии высокого разрешения с фотоионизацией при атмосферном давлении // *Масс-спектрометрия*. 2017. Т. 14. № 1. С. 14–21 [Kosyakov D. S., Ipatova E. V., Krutov S. M., Ul'yanovskii N. V., Pikovskoi I. I. Study of products of the alkaline decomposition of hydrolysis lignin by atmospheric pressure photoionization high-resolution mass spectrometry // *J. Analyt. Chem.* 2017. V. 72. N 14. P. 1396–1403. <https://doi.org/10.1134/S1061934817140064>]
- [17] Mai F., Wen Z., Bai Y., Ma Z., Cui K., Wu K., Yan F., Chen H., Li Y. Selective conversion of enzymatic hydrolysis lignin into alkylphenols in supercritical ethanol over a $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. N 24. P. 10255–10263. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01593>
- [18] Genel Y., Durak H., Aysuc T., Genel I. Effect of process parameters on supercritical liquefaction of Xanthium strumarium for bio-oil production // *J. Supercritical Fluids*. 2016. V. 115. P. 42–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2016.04.009>
- [19] Yang J., Liu S., Liu C., Wang Y., Dai L. Correspondence between liquid product distribution and H_2 selectivity in depolymerization of lignin // *Chem. Eng. & Technol.* 2018. V. 41. P. 867–874. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700017>
- [20] Ивахнов А. Д., Ульяновский Н. В., Покрышкин С. А., Шаврина И. С., Пиковской И. И., Косяков Д. С. Перспективные растворители для деполимеризации лигнина: устойчивость в сверхкритических условиях // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. 2018. Т. 13. № 3. С. 109–113.
- [21] Ивахнов А. Д., Скребец Т. Э., Богданов М. В. Дегидроконденсация ацетона в сверхкритических условиях // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. 2018. Т. 13. № 4. С. 14–18.
- [22] Скребец Т. Э., Пальцер Р. С., Ивахнов А. Д. Термическая устойчивость 1,4-диоксана при до- и сверхкритических температурах // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. 2018. Т. 13. № 1. С. 34–39 [Skrebets T. E., Paltser R. S., Ivahnov A. D. The thermal stability of 1,4-dioxane at sub- and supercritical temperatures // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 12. N 8. P. 1225–1228. <https://doi.org/10.1134/S1990793118080110>].
- [23] Reyes T., Bandyopadhyay S. S., McCoy B. J. Extraction of lignin from wood with supercritical alcohols // *J. Supercritical Fluids*. 1989. V. 2. P. 80–84. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(89\)90014-4](https://doi.org/10.1016/0896-8446(89)90014-4)
- [24] Huang S., Mahmood N., Tymchyshyn M., Yuan Z., Xu C. C. Reductive de-polymerization of kraft lignin for chemicals and fuels using formic acid as an in-situ hydrogen source // *Bioresour. Technol.* V. 171. P. 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.045>
- [25] De Wild P., Van der Laan R., Kloekhorst A., Heeres E. Lignin valorisation for chemicals and (transportation) fuels via (catalytic) pyrolysis and hydrodeoxygenation // *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 2009. V. 28. P. 461–469. <https://doi.org/10.1002/ep.10391>
- [26] Kokosa J. M., Przyjazny A., Jeannot M. Solvent Microextraction: Theory and Practice. New York: John Wiley and Sons, 2009. 344 p.
- [27] Ghafoor K., Choi Y. H., Jeon J. Y., Jo I. H. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds, antioxidants, and anthocyanins from grape (*Vitis vinifera*) seeds // *J. Agricultural and Food Chem.* 2009. V. 57. P. 4988–4994. <https://doi.org/10.1021/jf9001439>
- [28] Amyrgialaki E., Makris D. P., Mauromoustakos A., Kefalas P. Optimisation of the extraction of pomegranate (*Punica granatum*) husk phenolics using water/ethanol solvent systems and response surface

- methodology // *Industrial Crops and Products*. 2014. V. 59. P. 216–222.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.011>
- [29] Назаров Н. Г. Измерение: планирование и обработка результатов. М.: Изд-во стандартов, 2000. 304 с.
- [30] Lehto J., Alén R. Alkaline pre-treatment of hardwood chips prior to delignification // *J. Wood Chem. and Technol.* 2013. V. 33. N 2. P. 77–91.
- [31] Baumberger S., Abaecherli A., Fasching M., Gellerstedt G., Gosselink R., Hortling B., Li J., Saake B., Jong E. Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method // *Holzforschung*. 2007. V. 61. N 4. P. 459–468.
<https://doi.org/10.1515/HF.2007.074>
- [32] Kosyakov D. S., Ul'yanovskii N. V., Anikeenko E. A., Gorbova N. S. Negative ion mode atmospheric pressure ionization methods in lignin mass spectrometry: A comparative study // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2016. V. 30. P. 2099–2108.
<https://doi.org/10.1002/rcm.7686>
-