

УДК 674:544.47

Composition of Liquid Products of Acetonlignin Conversion Over NiCu/SiO₂ Catalysts in Supercritical Butanol

**Victor I. Sharypov^a,
Boris N. Kuznetsov^a, Vadim A. Yakovlev^b,
Natalia G. Beregovtsova^a, Sergei V. Baryshnikov^a,
Laurent Djakovitch^c and Catherine Pinel^{c*}**

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^b*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS
5 Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia*

^c*IRCELYO
2 av. Albert Einstein, F-69626, Villeurbanne Cedex, France*

Received 22.04.2015, received in revised form 19.05.2015, accepted 09.06.2015

Acetonlignin isolated from aspen wood was characterized by elemental analysis and FTIR spectroscopy. The composition of liquid products of acetonlignin conversion over NiCu/SiO₂ catalysts in supercritical butanol at 300 °C and pressure 2.4–5.0 MPa was studied by CMS method. It was found that the catalysts intensify the reactions of butanol conversion and increase by 1.8 times the yield of hexane-soluble products. Liquid products of catalytic conversion of acetonlignin are characterized by high content of esters and the reduced concentration of methoxyphenols as compared to liquid products obtained in the absence of catalyst.

Keywords: acetonlignin, butanol, catalysts NiCu/SiO₂, conversion, liquid products, composition.

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-465-475.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: sharypov@icct.ru

Состав жидких продуктов конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂

**В.И. Шарыпов^а, Б.Н. Кузнецов^а,
В.А. Яковлев^б, Н.Г. Береговцова^а,**

С.В. Барышников^а, Л. Дьякович^в, К. Пинель^в

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок 50/24*

*^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

*^вIRCELYON
2 av. Albert Einstein, F-69626, Villeurbanne Cedex, France*

Методами элементного анализа и ИК-спектроскопии охарактеризован ацетонлигнин, выделенный из древесины осины. С использованием хромато-масс-спектрометрии исследован состав жидких продуктов превращения ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле при 300 °С и давлении 2,4–5,0 МПа в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂.

Установлено, что катализаторы интенсифицируют реакции превращения бутанола и увеличивают в 1,8 раза выход гексанрастворимых продуктов конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле. Жидкие продукты каталитической конверсии ацетонлигнина характеризуются повышенным в 2,1 раза содержанием сложных эфиров и пониженным содержанием метоксифенолов по сравнению с продуктами, полученными из ацетонлигнина в отсутствие катализаторов.

Ключевые слова: ацетонлигнин, бутанол, катализаторы NiCu/SiO₂, конверсия, жидкие продукты, состав.

Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованию и разработке процессов получения из лигнина востребованных материалов и химических продуктов [1]. Один из эффективных методов превращения макромолекул лигнина в вещества с меньшей молекулярной массой – терморастворение в среде алифатических спиртов, наиболее перспективными из которых для использования в этих целях являются этанол и бутанол. Эти спирты могут быть получены из биомассы гидролизом целлюлозы и последующей ферментативной переработкой сахаров. Кроме того, они имеют относительно невысокие критические значения температуры и давления, что определяет возможность их использования в качестве сверхкритических растворителей.

Варьирование параметров процесса позволяет получать широкий набор продуктов, таких как ароматические и алифатические углеводороды, низкомолекулярные фенолы, полифенолы. С целью интенсификации превращений лигнина и повышения селективности по отношению к целевым продуктам используют различные катализаторы, такие как цеолиты [2,3], оксиды металлов на Al₂O₃ [4-6], различные (в основном благородные) металлы на углеродном носителе [7], катализатор Фентона (Fe³⁺, H₂O₂) [8]. Лигнин, образующийся в процессе гидролиза древесины, а также большинство препаратов лигнина, получаемых в лабораторных условиях различными методами, не растворяются или только частично растворяются в спиртах. Поэтому в случае использования твердых каталитических систем возникают диффузионные затруднения в массопереносе продуктов термического разложения лигнина к поверхности катализатора. Для уменьшения влияния этого явления при изучении каталитических свойств твердых веществ в процессах превращения лигнина в среде органических растворителей используют либо низкомолекулярные соединения, моделирующие структурные фрагменты лигнина [1, 9], либо органосольвентные препараты лигнина, растворимые в ряде органических растворителей, в том числе и в низших алифатических спиртах. Так, в работе [10] исследовано превращение органосольвентных лигнинов лиственных и хвойных пород деревьев Китая в присутствии катализатора Ru на углеродном носителе в смеси этанол/1-бутанол, находящейся в сверхкритических условиях. В работе [11] каталитические свойства CeO₂-, ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x и ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x исследовали в процессе термопревращения лигнина, растворенного в смеси 1 – бутанол/вода.

В настоящей работе проведено исследование состава жидких продуктов превращения выделенного из древесины осины ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂.

Экспериментальная часть

Выделение ацетонлигнина из древесины осины

В работе использовали ацетонлигнин, выделенный из древесины осины по модифицированной методике после предварительного гидролиза гемицеллюлоз [12,13]. Образец древесины осины 65 г влажностью 3,9 мас.%, измельченный до размеров частиц менее 2 мм, загружали в автоклав объемом 2 л, добавляли 300 мл дистиллированной воды и выдерживали при комнатной температуре 24 ч. Автоклав герметизировали, продували аргоном для удаления воздуха и нагревали до 180 °С. Продолжительность гидролиза составляла 60 мин. Затем содержимое автоклава фильтровали, промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили при 105 °С до постоянной массы. Навеску сухой гидролизованной древесины 20 г заливали 500 мл ацетона и кипятили с обратным холодильником в течение 60 мин. Смесь разделяли фильтрованием на бумажном фильтре, осадок промывали ацетоном и высушивали в эксикаторе под вакуумом (0,2 мм рт. ст.). Высушенный лигнин представляет собой порошок коричневого цвета. Выход ацетонлигнина 6,1±0,3 мас.%, что составляет 29,5 мас.% от содержания лигнина Класона в выбранной древесине осины. Специально проведенными экспериментами было установлено, что полученный ацетонлигнин полностью растворяется в двухкратном избытке н-бутанола при нагревании.

Получение и состав катализаторов

Для испытания были выбраны катализаторы NiCu/SiO₂ (в оксидной форме), полученные в лабораторных условиях в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. В табл. 1 приведен состав образцов катализаторов, рассчитанный исходя из количества реагентов, использованных в синтезе. Образцы готовились по золь-гель методу, описанному в работе [14], из никеля углекислого основного водного NiCO₃·mNi(OH)₂·nH₂O, меди углекислой основной CuCO₃·mCu(OH)₂ и спиртового раствора этилсиликата-32 в присутствии аммиачной воды (25 %), с последующей сушкой (100 °С) и прокалкой (400 и 500 °С) получаемой вязкой пасты.

Удельную поверхность катализаторов измеряли методом равновесной адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности и пористости «Micromeritics ASAP 2020». Полученные результаты представлены в табл. 1.

Термическое превращение бутанола и ацетонлигнина в среде бутанола

Термическое превращение бутанола проводили во вращающемся автоклаве ёмкостью 0,25 л. В автоклав загружали 0,3 г катализатора, измельченного до размера частиц < 0,1 мм, и 15 мл н-бутанола. После загрузки автоклав герметично закрывали и продували десятикратным количеством аргона для удаления воздуха. Затем автоклав нагревали со скоростью 6 °С/мин до требуемой температуры и выдерживали в изотермических условиях 1 ч. За начало процесса принимали момент достижения заданной температуры. Рабочее давление в автоклаве изменялось в зависимости от типа используемого катализатора в интервале 2,4-5,0 МПа. После охлаждения автоклава из продуктов отбирали аликвотную часть для исследования ее состава.

Термическое превращение лигнина проводили в автоклаве той же ёмкости, в который загружали 3 г лигнина, 0,3 г катализатора, измельченных до размера частиц < 0,1 мм, и 15 мл н-бутанола. После загрузки процедура проведения эксперимента была аналогична процессу термопревращения бутанола. После охлаждения содержимое автоклава количественно разгружали вымыванием гексаном и переносили на фильтр. Отфильтрованный твёрдый продукт экстрагировали гексаном до тех пор, пока экстрагент не станет прозрачным. По окончании экстракции растворитель отгоняли и экстракт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (0,2 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Из фильтрата отбирали аликвотную часть для исследования состава жидких продуктов. Выход экстракта определяли весовым методом после удаления растворителя.

Таблица 1. Характеристики катализаторов, используемых в экспериментах по термическому превращению бутанола и ацетонлигнина в среде бутанола

Катализатор	Тип катализатора	Суд.пов м ² /г	Vпор см ³ /г
NiCu/SiO ₂ (400)	(Ni=56; Cu=8,2; Si=18,2) T _{восст.} = 400°С*	244,2	0,27
NiCu/SiO ₂ (500)	(Ni=56; Cu=8,2; Si=18,2) T _{восст.} = 500°С*	174,6	0,21

*Образцы нагревались в токе H₂ (30 см³/мин·г_{кат}) до целевой температуры в кварцевом реакторе, выдерживались при данной температуре 1 час (H₂ – 15 см³/мин·г_{кат}), после чего охлаждались и пассивировались смесью O₂(2%)/N₂.

Исследование состава лигнина и жидких продуктов превращения бутанола и лигнина в среде бутанола

Элементный состав сухого лигнина устанавливали с использованием анализатора NCNS-O EA FLASH TM 1112 фирмы «Thermo Quest». Полученные характеристики лигнина приведены в табл. 2.

Образец лигнина исследовали методом инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра «Vektor 22» фирмы Bruker. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS/YR (версия 2,2). Твердые образцы (3 мг) для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr.

Аликвотную часть образующихся жидких продуктов анализировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad, при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40-250 °С (скорость подъема температуры 3 °С/мин).

Результаты и обсуждение

Исследование состава ацетонлигнина методом ИК-спектроскопии

В ИК-спектре ацетонлигнина (рис. 1) присутствуют полосы поглощения, характерные для лигнинов: 3428 см⁻¹ – широкая и сильная полоса валентных колебаний ассоциированных

Таблица 2. Элементный состав и зольность ацетонлигнина

Образец	Содержание элементов, мас.%				Зольность, мас.%
	C	H	S	O	
ацетонлигнин	67,2	6,7	0,5	25,1	0,4

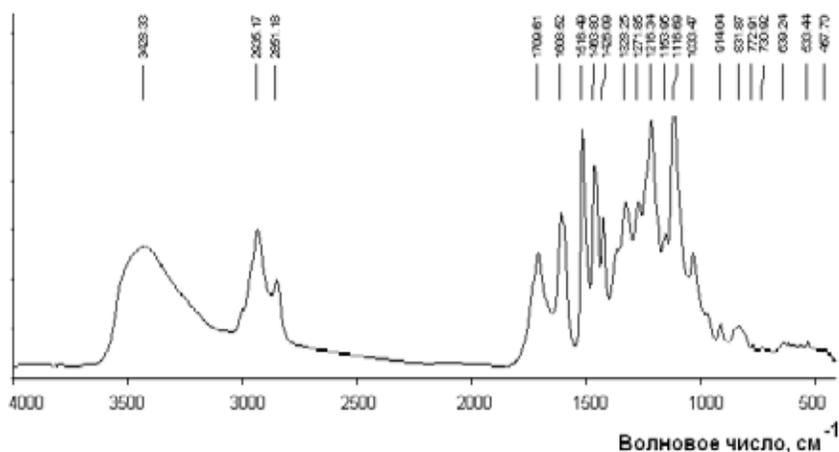


Рис. 1. ИК-спектр ацетонлигнина

Н-связей гидроксидов фенольной и алифатической природы. Интенсивные полосы при 2935, 2851 см⁻¹, которые обычно относят к С-Н валентным колебаниям в метильных и метиленовых группах соответственно, а также интенсивная полоса при 1463 см⁻¹ – асимметричные деформационные колебания метильных и метиленовых групп указывают на наличие в структуре лигнина алифатических фрагментов. Полоса при 1709 см⁻¹ характерна С=О-валентным колебаниям в неконъюгированных кетонах, карбонилах и сложноэфирных группах и в сочетании с отмеченной выше полосой поглощения при 3428 см⁻¹ соответствует карбоксильным группам карбоновых кислот.

Группу полос в областях 1605-1593, 1515-1505, 1430-1422 см⁻¹ относят к скелетным колебаниям ароматического кольца. Полосы 1271-1266 см⁻¹ – скелетные колебания гваяцильного кольца и валентные асимметричные колебания С_{ар}-О-С. Область 1230-1216 см⁻¹ – скелетные колебания сиригильного кольца и С-О-валентные колебания в фенолах. Сравнение интенсивностей полос 1271 и 1216 см⁻¹ свидетельствует о том, что данный лигнин получен из лиственной древесины (1271 < 1216). Полосы поглощения в области 1116-1128 см⁻¹ – ароматические С-Н-плоскостные деформационные колебания сиригильного кольца и валентные колебания С-О-связей вторичных спиртов; 1016-1035 см⁻¹ – ароматические С-Н-плоскостные деформационные колебания гваяцильного кольца и валентные колебания С-О – связей первичных спиртов. Для лигнина из лиственных пород деревьев 1116 > 1033.

Исследование каталитических превращений бутанола

Предварительно было исследовано термическое превращение бутанола. Установлено, что в отсутствие катализаторов превращение бутанола в интервале температур 280 – 350 °С практически не происходит, его содержание в образующихся продуктах изменяется в пределах 99,4–99,8 отн.%. Исследуемые катализаторы интенсифицируют реакции превращения бутанола; его степень конверсии составила 56,6–60,7 отн. % в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂. В составе продуктов каталитической конверсии бутанола обнаружено более 40 индивидуальных веществ. В табл. 3 приведен состав образующихся продуктов, в число которых включены вещества с содержанием более 1 отн.%. В процессе превращения бутанола на катализаторах NiCu/SiO₂ основными продуктами являются н-бутиловый эфир, 2-этил-1-гексанол и 1,1-дибутокси-бутан.

Исследование термпревращения ацетонлигнина в бутаноле

В процессе термпревращения ацетонлигнина в бутаноле в отсутствие катализаторов выход гексанрастворимой фракции жидких продуктов составил 22,5 мас.%. Использование никель-медных катализаторов приводит к значительному увеличению этого показателя, максимальное значение которого – 41,2 мас.% – достигается в присутствии катализатора NiCu/SiO₂ (400) (рис. 2).

Исследование гексанрастворимой фракции жидких продуктов методом хромато-масс-спектрометрии показало, что она содержит более 100 идентифицированных индивидуальных веществ, образующихся в результате превращения бутанола, лигнина и продуктов их взаимодействия. По своему составу продукты превращения бутанола в присутствии лигнина идентичны продуктам, полученным в процессе термпревращения индивидуального бути-

Таблица 3. Состав жидких продуктов превращения бутанола при 300 °С в присутствии никель-медных катализаторов

Соединение	Время выхода мин	Содержание, %*	
		NiCu/SiO ₂ (400)	NiCu/ SiO ₂ (500)
3-метилен пентан	2,47	8,6	4,5
бутанол	2,99	43,4	39,3
гептан	3,28	3,8	3,7
n-бутиловый эфир	9,03	14,5	15,6
бутановая кислота	10,62	следы	0,2
2-этил-гексанал	12,20	1,6	2,1
бутиловый эфир бутановой кислоты	14,24	4,6	9,1
2-этил-1-гексанол	15,70	11,7	6,3
1-бутоксид-2-этилгексан	21,87	1,5	1,0
1,1-дибутоксид-бутан	23,54	8,4	10,3
2-этилгексиловый эфир бутановой кислоты (2-этилгексиловый эфир масляной кислоты)	25,44	0,1	0,2

* % от суммы площадей всех пиков.

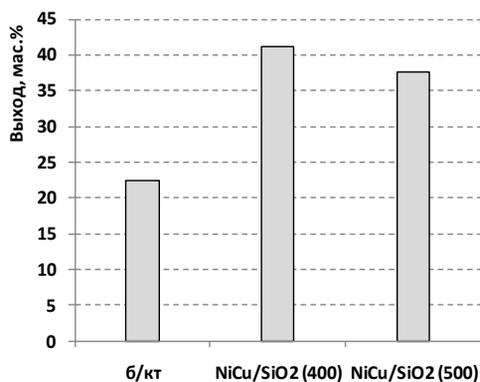


Рис. 2. Влияние никель-медных катализаторов на выход гексанрастворимой фракции жидких продуктов превращения ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С

лового спирта и представлены в табл. 3. В табл. 4 дан групповой состав продуктов превращения лигнина без учета продуктов превращения бутанола. Из таблицы следует, что использование катализаторов приводит к существенному изменению группового состава продуктов. Резко увеличивается относительное содержание сложных эфиров, снижается относительное содержание производных бензола и фенолов за счет резкого снижения в них доли метокси-фенолов.

Исследования показали, что сложные эфиры, входящие в состав фракции гексанрастворимых продуктов, полученных в присутствии исследуемых катализаторов, в значительной степени представлены бутиловыми эфирами предельных одно- и двух- основных карбоновых кислот – от уксусной до октадекановой. Наиболее высокое содержание установлено для бу-

Таблица 4. Групповой состав гексанрастворимой фракции жидких продуктов превращения ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С, рассчитанный по данным хромато-масс-спектрометрии

Соединение	Содержание, %*		
	б/кт	NiCu/SiO ₂ (400)	NiCu/SiO ₂ (500)
Сложные эфиры	22,8	46,0	46,9
Фенолы, в т. ч. метоксифенолы	49,2	30,6	27,5
	45,3	26,1	22,6
Производные бензола	26,0	19,4	22,5
Альдегиды, кетоны	1,3	2,1	2,4

* % от суммы площадей всех пиков.

Таблица 5. Влияние катализаторов на состав эфиров гексанрастворимых продуктов превращения ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С

Соединение	Время выхода мин.	Содержание, %*		
		б/кт	NiCu/SiO ₂ (400)	NiCu/SiO ₂ (500)
Бутиловый эфир уксусной кислоты	6,41	7,6	1,1	2,8
Бутиловый эфир пентановой кислоты	18,18	1,7	0,3	0,2
2-Метилпропиловый эфир гептановой кислоты	24,46	5,1	1,1	1,0
Бутиловый эфир октановой кислоты	27,17	6,0	3,6	3,0
Бутиловый эфир нонановой кислоты	29,74	2,4	1,1	1,1
3,4-диэтил-, диметиловый эфир, 2,4-гексадиендиовой кислоты	32,71	36,5	26,4	29,0
Диметиловый эфир нонандиовой кислоты	36,99	4,9	1,7	1,2
Метиловый эфир гексадекановой кислоты	39,32	5,3	2,7	1,1
Дибутиловый эфир октандиовой кислоты	40,26	1,8	2,0	2,6
Дибутиловый эфир нонандиовой кислоты	42,92	14,9	15,7	16,6
Дибутиловый эфир декандиовой кислоты	46,47	0,7	2,1	0,5
Бутиловый эфир гексадекановой кислоты	47,12	11,8	19,0	19,5
9-октадеценоат н-пропил	57,66	следы	4,3	4,6
Бутиловый эфир октадекановой кислоты	59,33	1,4	18,8	16,6

* % от суммы площадей всех пиков сложных эфиров.

тиловых эфиров гексадекановой (19,0–19,5 отн.%) и октадекановой (16,6–18,8 отн.%) кислот (табл. 5). Очевидно, что увеличение относительного содержания эфиров во фракции гексанрастворимых продуктов связано с интенсификацией катализаторами реакций алкилирования соответствующих кислот, входящих в состав ацетонлигнина.

Фенольная фракция гексанрастворимых продуктов конверсии ацетонлигнина в бутаноле в отсутствие катализаторов представлена широким набором метоксифенолов, среди которых преобладает 2,6-диметоксифенол (44,6 отн. %). В составе фенолов, полученных в присутствии катализаторов, содержание метоксифенолов резко сокращается, а фенола и его алкилпроизводных увеличивается по сравнению с некаталитическим процессом (табл. 6). Так, под действием катализаторов NiCu/SiO₂(500) и NiCu/SiO₂(400) от-

Таблица 6. Влияние катализаторов на состав фенолов гексанрастворимых продуктов термического превращения ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С

Соединение	Время выхода мин	Содержание, %*		
		б/кт	NiCu/SiO ₂ (400)	NiCu/SiO ₂ (500)
Фенол	13,70	6,7	8,7	13,3
2-метилфенол (орто-крезол)	16,76	0,5	0,5	0,5
4-метилфенол (пара-крезол)	17,54	0,3	0,8	0,5
2-метоксифенол (гваякол)	17,96	10,8	4,9	4,2
2-метокси-4-метилфенол	21,31	12,8	9,4	9,3
3-метокси-1,2-бензендиол	23,63	1,9	0,6	1,0
4-этил-2-метоксифенол	24,17	6,9	10,0	12,3
2-бутилфенол	25,18	0,4	1,6	2,9
2,6-диметоксифенол (сирингол)	26,25	44,6	20,1	18,1
2-(2-метилпропил)- фенол	26,46	1,3	5,9	6,1
2-метокси-4-пропилфенол	26,66	4,3	5,0	5,9
5-(2-пропенил)-2-метокси фенол	29,30	1,83	1,8	1,8
5-бутилпирогаллол	31,04	следы	2,6	1,3
2,6-диметокси-4-(2-пропенил)-фенол	34,04	1,1	7,3	6,8
Бутиловый эфир 4-гидроксibenзойной кислоты (бутилпарабен)	35,26	2,0	5,8	7,2
1-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)- этанон	35,46	1,3	1,5	1,3
3,5-бис (1,1-диметилэтил) -4-гидроксibenзойная кислота	43,58	0,6	1,6	0,3
4-гидроксифенетиловый спирт (гомованилиновый спирт)	54,10	0,2	3,7	1,3
Этил-β-(4-гидрокси-3-метокси-фенил)-пропионат	39,70	следы	2,3	1,2
1- (4-гидрокси-3,5-диметоксифенил) – этанон	37,39	0,7	3,5	3,0

* % от суммы площадей всех пиков фенолов.

носительное содержание сирингола в жидких продуктах снизилось до 18,1–20,1 отн.%, а содержание фенола увеличилось до 13,3–8,7 отн.%, 2-(2-метилпропил)–фенола до 6,1–5,9 отн.%.

Ароматические вещества, входящие в состав гексанрастворимых продуктов более чем на 80 отн.% представлены метоксибензолами. Влияние никель-медных катализаторов на их состав заключается в некотором уменьшении количества 1,2,4-триметоксибензола и увеличении 1,2,3-триметокси-5-метилбензола.

Заключение

Показано, что в отсутствие катализаторов превращение бутанола в интервале температур 280–350 °С практически не происходит. Катализаторы NiCu/SiO₂, различающиеся температурой прокаливания, интенсифицируют реакции превращения бутанола. Основными продуктами конверсии бутанола при 300 °С на никель-медных катализаторах являются н-бутиловый эфир (14,5 – 15,6 отн.%), 2-этил-1-гексанол (6,3 – 11,7 отн.%) и 1,1-дибутокси-бутан (8,4 – 10,3 отн.%).

Установлено, что в процессе превращения ацетонлигнина в среде сверхкритического бутанола при 300 °С и давлении 2,4–5,0 МПа использование никель-медных катализаторов приводит к увеличению выхода гексанрастворимых продуктов в 1,7–1,8 раза. Максимальный выход жидких продуктов (44,2 мас.%) наблюдался в присутствии катализатора NiCu/SiO₂, прокаленного при 400 °С.

Результаты исследования гексанрастворимых продуктов методом хромато-масс-спектрометрии показали, что в присутствии исследуемых катализаторов в их составе происходит увеличение относительного содержания сложных эфиров в 2,1 раза, в основном за счет бутиловых эфиров карбоновых кислот. В составе сложных эфиров преобладают бутиловые эфиры гексадекановой (19,0–19,5 отн.%) и октадекановой (16,6–18,8 отн.%) кислот.

Под действием катализаторов происходит существенное уменьшение относительного содержания фенолов в гексанрастворимых продуктах конверсии ацетонлигнина за счет значительного (в 1,7–2,0 раза) снижения в них доли метоксифенолов. В составе фенолов наиболее резкое снижение относительного содержания метоксифенолов наблюдалось в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂(500), в том числе гваякола в 4,6–7,1 раза, одновременно увеличилось содержание фенола и его алкилпроизводных.

При выполнении работ использовались приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Благодарности

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № НК 15-53-16015/15 в рамках МНО «Каталитическая переработка биомассы» между Францией и Россией.

Список литературы

1. Heitner C., Dimmel D., Schmidt J. Lignin and Lignans: Advances in Chemistry. 2010. CRC Press. 683 p.
2. Dekui Shen, Jing Zhao, Rui Xiao, Sai Gu. Production of aromatic monomers from catalytic pyrolysis of black-liquor lignin // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2015. V.111. P.47–54.
3. Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Чесноков Н.В., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Лавренов А.В., Восмериков А.В., Агабеков В.Е. Конверсия лигнина в среде сверхкритического этанола в присутствии твердых кислотных катализаторов // Кинетика и катализ. 2015. Т.56. N.4. С.436–444. (Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Chesnokov N.V., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Lavrenov A.V., Vosmerikov A.V., Agabekov V.E. Lignin Conversion in Supercritical Ethanol in the Presence of Solid Acid Catalysts // Kinetika i Kataliz. 2015. Vol. 56. N.4. P.436–444).
4. Yoshikawa T., Na-Ranong D., Tago T., Masuda T. Oxidative cracking of aromatic compounds related to lignin constituents with steam using ZrO₂-Al₂O₃-FeOX catalyst // Journal of the Japan Petroleum Institute. 2010. V.53. P.178–183.
5. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Таран О.П., Лавренов А.В., Гришечко Л.И., Агабеков В.Е., Кузнецов Б.Н. Термическая конверсия щелочного лигнина древесины осины в этаноле в присутствии сульфатированных катализаторов ZrO₂ и ZrO₂-Al₂O₃. Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2012. Т. 5. № 3. С. 246-251. (Sharypov V.I.,

Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Taranb O.P., A.V. Lavrenov, Grishechko L.I., Agabekovd V.E., Kuznetsova B.N. Thermal Conversion of Alkali Lignin of Aspen Wood in Ethanol in the Presence of Sulfated Catalysts Based on Zirconium Dioxide // *J. of Siberian Federal University. Chemistry*. 2012. V. 5. N 3. P. 246-251.

6. Huang X., Koranyi T.I., Boot M.D., Hensen E.J.M. Catalytic Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol // *Chem. Sus. Chem*. 2014.V. 7. Issue 8. P. 2276–2288.

7. Kim J-Y., Park J., Kim U.-J., Choi J.W. Conversion of Lignin to Phenol-Rich Oil Fraction under Supercritical Alcohols in the Presence of Metal Catalysts // *Energy & Fuels*. 2015. V.29. N.8. P. 5154–5163.

8. Jijiao Zeng, Chang Geun Yoo, Fei Wang, Xuejun Pan, Wilfred Vermerris, Zhaohui Tong. Biomimetic Fenton-Catalyzed Lignin Depolymerization to High-Value Aromatics and Dicarboxylic Acids // *Chem. Sus. Chem*. 2015. V8. P. 861 – 871.

9. Булавченко О.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Яковлев В.А., Пармон В.Н. Гидродеоксигенация гваякола в присутствии Ni-содержащих катализаторов // *Катализ в промышленности*. 2010. N 5. С. 45-52. (Bulavchenko O.A., Ermakov D.Y., Lebedev M.U., Yakovlev V.A., Parmon V.N. Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts // *Catalysis in Industry*. 2010. N 5. С. 45-52).

10. Jun Hu, Dekui Shen, Shiliang Wu, Huiyan Zhang, Rui Xiao. Composition Analysis of Organosolv Lignin and Its Catalytic Solvolysis in Supercritical Alcohol // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. N.7. P. 4260–4266.

11. Takuya Yoshikawa, Satoshi Shinohara, Taichi Yagi, Naonori Ryumon, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda. Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 146. P. 289– 297.

12. Quesada-Medina J., López-Cremades F.J., Olivares-Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the d-value theory // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. P. 8252–8260.

13. Boeriu C.G., Fitigau F.I., Gosselink R.J.A., Frissen A.E., Stoutjesdijk J., Francisc P. Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterization of isolated fractions // *Industrial Crops and Products*. 2014. V. 62. P. 481–490.

14. Ermakova, M.A., Ermakov, D.Y. High-loaded nickel–silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol–gel route: structure and catalytic behavior // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V. 245. P. 277-288.