

**Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом  
в среде сверхкритического этанола в присутствии  
бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>**

**С.В. Барышников<sup>а</sup>, А.В. Мирошникова<sup>а</sup>, А.С. Казаченко<sup>а</sup>,  
Ю.Н. Маляр<sup>а,в</sup>, О.П. Таран<sup>а,в</sup>, А.В. Лавренов<sup>б</sup>,  
Л. Дьякович<sup>г</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>а,в</sup>.**

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24,  
Центр новых химических технологий ИК СО РАН,  
Россия, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет,  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>в</sup>IRCELYON, 2 av. Albert Einstein, Lyon,  
F-69626 Villeurbanne Cedex (France)

---

Установлено влияние бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> на выход и состав продуктов гидрирования древесины пихты и этаноллигнина пихты в среде сверхкритического этанола при температуре 250 °С. В процессе гидрирования древесины пихты катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> повышает степень превращения древесины с 52,0 до 65,7 мас.%, выход жидких продуктов – с 31,0 до 38,1 мас.%, а также увеличивает содержание мономерных соединений в жидких продуктах. В присутствии катализатора содержание целлюлозы в твердом продукте процесса каталитического гидрирования древесины достигает 77,1 мас.%, а содержание лигнина и гемицеллюлоз уменьшается до 21,2 мас.% и 1,7 мас.%, соответственно. В процессе гидрирования этаноллигнина пихты катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> увеличивает конверсию лигнина с 86,0 до 99,4 мас.%, выход жидких продуктов – с 75,0 до 90,0 мас.%, а также уменьшает выход твердого остатка с 14,0 до 0,6 мас.% и выход газов с 4,7 до 3,3 мас.%. Таким образом, полисахариды древесной биомассы затрудняют восстановительную деполимеризацию нативного лигнина по сравнению с деполимеризацией выделенного этаноллигнина. Применение катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250 °С с получением твердого продукта с высоким содержанием целлюлозы, а также жидких и газообразных продуктов из лигнина и гемицеллюлоз.

**Ключевые слова:** древесина пихты, этаноллигнин, гидрирование, сверхкритический этанол, катализатор, Pt/ZrO<sub>2</sub>, конверсия, выход продуктов

---



## Введение

Древесная биомасса является широко распространенным возобновляемым источником органического сырья. Перспективные технологии комплексной переработки древесины основаны на предварительном фракционировании ее биомассы на основные структурные компоненты: целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозы [1]. Одним из эффективных методов выделения лигнина является экстракция лигноцеллюлозных материалов легкокипящими органическими растворителями либо их смесями с водой (метод органосольвентной варки) [2, 3]. Получаемые органосольвентные лигнины, не содержат серу и имеют более высокую реакционную способность, по сравнению с традиционными техническими лигнинами [4, 5].

Превращение органосольвентных лигнинов в низкомолекулярные соединения может быть эффективно осуществлено методом термического растворения в среде низших алифатических спиртов, находящихся в сверхкритическом состоянии. Подходящим для этого процесса растворителем является этанол [6, 7]. Он дешев, экологичен и может быть получен из любого лигноцеллюлозного сырья в достаточном количестве с использованием, существующих промышленных технологий. В процессе терморастворения спирты экстрагируют продукты термической фрагментации лигнина, одновременно алкилируя и восстанавливая интермедиаты, снижая вклад вторичных реакций их конденсации [8, 9].

Каталитическое гидрирование лигнинов водородом в присутствии твердых катализаторов Ru/C [3, 10], Pt/C [11, 12], Rh/C [13], ZnPd/C [14], Ni/C [15] сопровождается ростом степени их деполимеризации и увеличением выхода мономерных и димерных фенольных продуктов, по сравнению с некаталитическим терморастворением лигнинов в алифатических спиртах. В процессах восстановительного каталитического фракционирования лигноцеллюлозного сырья в алифатических спиртах выделение лигнина одновременно сопровождается его деполимеризацией и реакциями стабилизации с образованием жидких низкомолекулярных продуктов и твердого карбогидратного остатка [13, 16, 17]. Наиболее высокой эффективностью в процессах восстановительной деполимеризации лигнина отличаются бифункциональные катализаторы, содержащие кислотные и металлические активные центры [18].

В данной работе проведено исследование процессов гидрирования древесины и этаноллигнина пихты в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> с целью установления влияния катализатора, а также углеводных компонентов на деполимеризацию лигнина, выходы жидких, твердых и газообразных продуктов.



## **Экспериментальная часть**

### ***Подготовка образцов древесины пихты***

В работе использовали древесину пихты, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 45,7 – целлюлозы; 25,3 – лигнина; 17,7 – гемицеллюлоз; 6,2 – экстрактивных веществ; 0,5 – золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 1 мм на вибростенде ВР-2 и последовательно обессмоливали петролейным эфиром и ацетоном (в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105), затем высушивали при 80 °С до влажности менее 1 мас. %.

Извлечение этаноллигнина из обессмоленной древесины осуществляли экстракцией смесью этанол-вода при температуре 185 °С и последующим осаждением холодной водой по методике [19].

### ***Методика получения катализатора***

Катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub>, был приготовлен по методике [20]. Гидроксид циркония получали медленным осаждением из водного раствора 1М ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с молярным избытком NH<sub>4</sub>OH. Осадок сушили при 120 °С и обрабатывали 2М раствором серной кислоты. Полученный сульфатированный материал сушили при 120 °С и прокаливали при 650 °С в потоке воздуха. Для приготовления бифункционального катализатора носитель пропитывали раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> из расчета достижения 1 мас. % платины в образце катализатора. После нанесения платины образец сушили при 120 °С и прокаливали при 450 °С в токе воздуха. Катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> содержит SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 5,9 мас. %, остальное ZrO<sub>2</sub>, его поверхность составляет 110 м<sup>2</sup>/г, и объем пор - 0,09 см<sup>3</sup>/г.

### ***Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты***

Процесс гидрирования осуществляли в автоклаве ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл. В реактор загружали 50 мл этанола, 5,0 г субстрата и 0,5 г катализатора. Затем автоклав герметично закрывали и продували аргоном для удаления воздуха. Подавали водород, начальное давление которого составляло 4 МПа. Реакцию проводили при постоянном перемешивании со скоростью 800 об/мин при температуре 250 °С в течение 3 ч. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин, время выхода на требуемую температуру – 20-25 минут. Рабочее давление в реакторе составляло 9.0 МПа. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и устанавливали состав методом газовой хроматографии. Затем продукты реакции количественно выгружали из автоклава



вымыванием этанолом, полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием.

Твердый продукт промывали этанолом до тех пор, пока растворитель не становился бесцветным. Из жидкого продукта удаляли растворитель на роторном испарителе, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре. После экстракции твердый продукт высушивали до постоянной массы при 80 °С, затем экстрагировали его водой в Сокслете в течение 2 ч. Твердый продукт сушили при температуре 80 °С до постоянного веса. Выход жидких продуктов ( $\alpha_1$ ), выход твердого продукта ( $\alpha_2$ ), суммарный выход газообразных продуктов ( $\alpha_3$ ), степень превращения древесины ( $\chi_d$ ) и степень превращения лигнина ( $\chi_l$ ) определяли по формулам 1-5:

$$\alpha_1 = \frac{m_{\text{ж}} (\text{г})}{m_{\text{исх}} (\text{г})} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\alpha_2 = \frac{m_{\text{ТВ}^*} (\text{г}) - m_{\text{КТ}} (\text{г})}{m_{\text{исх}} (\text{г})} \times 100\%, \quad (2)$$

$$\alpha_3 = \frac{m_{\text{Г}} (\text{г})}{m_{\text{исх}} (\text{г})} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\chi_d = \frac{m_{\text{исх}} (\text{г}) + m_{\text{КТ}} (\text{г}) - m_{\text{ТВ}^*} (\text{г})}{m_{\text{исх}} (\text{г})} \times 100\%, \quad (4)$$

$$\chi_l = \frac{m_{\text{Л}} (\text{г}) + m_{\text{КТ}} (\text{г}) - m_{\text{ТВ}} (\text{г})}{m_{\text{исх}} (\text{г})} \times 100\%. \quad (5)$$

Где  $m_{\text{ж}}$  – масса жидких продуктов (г),  $m_{\text{исх}}$  – масса исходного образца (г),  $m_{\text{ТВ}^*}$  – масса твердого остатка после экстракции водой (г),  $m_{\text{КТ}}$  – масса катализатора (г),  $m_{\text{Г}}$  – масса газообразных продуктов (г),  $m_{\text{Л}}$  – масса лигнина (г),  $m_{\text{ТВ}}$  – масса твердого остатка.

#### ***Исследование продуктов гидрирования этаноллигнина и древесины пихты***

Состав газообразных продуктов термопревращения этаноллигнина и древесины пихты в сверхкритическом этаноле определяли методом ГХ на хроматографе «Кристалл 2000 М» («Хроматек», Россия) с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий (расход 15 мл/мин). Температура детектора 170 °С. Для анализа СО и СН<sub>4</sub> использовали колонку с цеолитом NaX (3 м × 2 мм) в изотермическом режиме при температуре 60 °С. Анализ СО<sub>2</sub> и углеводородных газов проводили на колонке с Porapak Q в режиме: 1 мин – 60°С и далее повышение температуры до 180°С со скоростью 10°С/мин.



Твердый продукт термопревращения древесины пихты анализировали на содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. Содержание остаточного лигнина в твердом продукте устанавливали с использованием гидролиза 72% серной кислотой по методу Комарова [21], гемицеллюлоз – гидролизом 2% соляной кислотой по методу Макэна и Шоорли [22].

Молекулярно-массовое распределение образцов жидких продуктов определяли с помощью метода гелепроникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250 ppm бутилгидрокситолуола. Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США) Скорость подачи элюента 1 мл/мин, объемом вводимой пробы 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в ТГФ (1 мг/мл) и фильтровали через 0.45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

Элементный состав древесины, жидких и твердых продуктов ее превращения определяли с использованием анализатора NCNS-O EAFLAS HTM 1112 («Thermo Quest»)

## **Результаты и обсуждение**

### ***Каталитическое гидрирование древесины пихты в сверхкритическом этаноле***

Лигноцеллюлозная биомасса имеет сложную структуру, сформированную из трех основных биополимеров: целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз [1]. Влияние полисахаридных компонентов на термокatalитическую деполимеризацию лигнина мало исследовано до настоящего времени. Нами сопоставлены особенности восстановительной деполимеризации нативного и выделенного этаноллигнина из древесины пихты в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>.

В процессе некаталитического гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при температуре 250°C ее конверсия составила 52 мас.%, выход жидких продуктов – 31 мас.%, твердого продукта – 48 мас.%, газов - 4,8 мас.%.

В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> конверсия древесины возросла до 65,7 мас.%, выход жидких продуктов – до 38,1 мас.%, газов – до 6,8 мас. %, а выход твердого продукта уменьшился до 34,3 мас.% (табл.1). В процессе каталитического гидрирования древесины пихты наблюдалась значительно более высокая концентрация паров воды в газовой фазе, по сравнению с некаталитическим процессом, что, вероятно, обусловлено протеканием реакций дегидратации углеводов и их производных на кислотных центрах катализатора.



Таблица 1. Конверсия и выход продуктов гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250°C

Table 1. Conversion and yield of products of abies wood hydrogenation in supercritical ethanol at 250°C

Катализатор	Конверсия, мас, %	Выход жидких продуктов, мас, %	Выход твердых продуктов, мас, %	Выход газов, мас, %
Отсутствует	52,0	31,0	48,0	4,8
Pt/ZrO <sub>2</sub>	65,7	38,1	34,3	6,8

Катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> повышает выход газов, и значительно изменяет соотношение CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (рис.1). Резкое увеличение выхода монооксида и диоксида углерода, очевидно, свидетельствует об интенсификации реакции декарбонилирования и декарбоксилирования в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>.

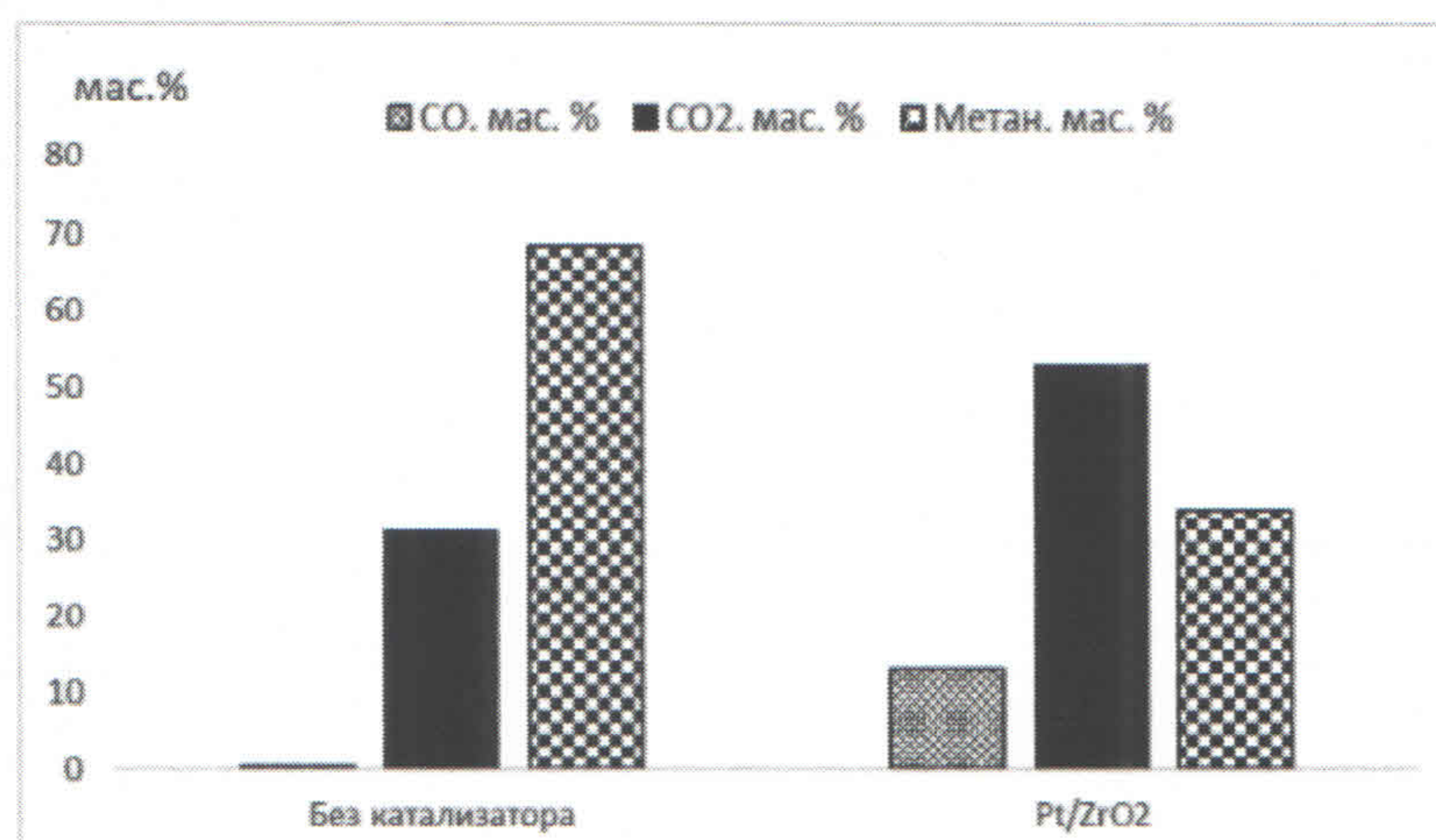


Рис. 1. Состав газообразных продуктов гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250°C

Fig. 1. Composition of the gaseous products of abies wood hydrogenation in supercritical ethanol at 250°C

По данным химического анализа, твердый остаток процесса некаталитического гидрирования древесины пихты содержит 66,5 мас.% целлюлозы и лигнина 30,5 мас.%. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> содержание целлюлозы в твердом продукте возросло до 77,1 мас. %, а лигнина снизилось до 21,2 мас.% (рис.2).



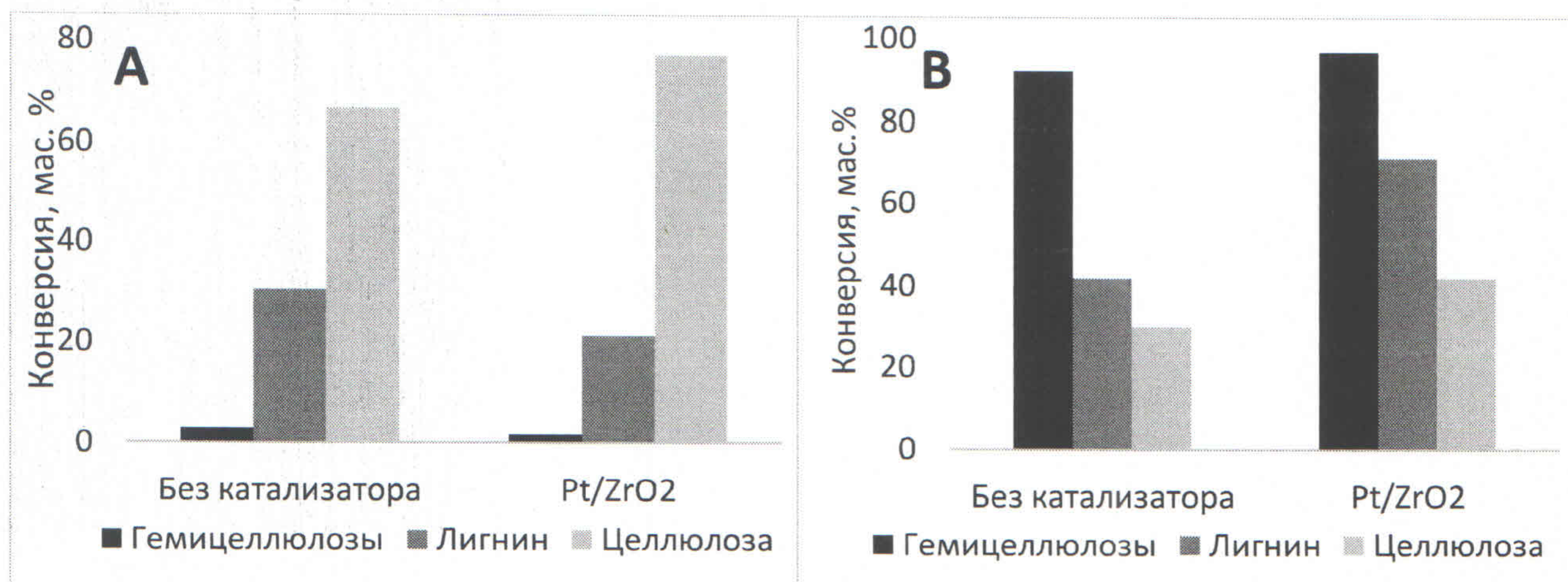


Рисунок 2. Состав твердых продуктов гидрирования древесины пихты (А) и конверсия (В) структурных компонентов древесины пихты в процессе гидрирования в сверхкритическом этаноле при 250°С

Fig. 2. Composition of solid products (A) and the conversion (B) of structural components of abies wood in the hydrogenation process in supercritical ethanol at 250°С

Твердые продукты процесса гидрирования древесины пихты при 250°С содержат лишь небольшие количества гемицеллюлоз (1,7-3,0 мас.%). В присутствии катализатора заметно увеличивается конверсия лигнина (рис. 2 В).

Как следует из данных элементного анализа, при гидрировании древесины пихты в присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> интенсифицируются реакции деоксигинации, приводящие к снижению содержания кислорода в жидких продуктах гидрирования (табл.2).

Таблица 2. Данные элементного анализа древесины пихты, твердых и жидких продуктов гидрирования древесины в сверхкритическом этаноле при 250°С

Table 2. Data of elemental analysis of the abies wood, solid and liquid products of wood hydrogenation in supercritical ethanol at 250°С

Образец	С, мас.%	Н, мас.%	О, мас.%
Исходная древесина пихты	48,51	5,73	45,76
Целлюлоза (расчет)	44,40	6,20	49,40
Жидкие продукты некаталитического гидрирования	62,00	7,31	30,69
Жидкие продукты гидрирования в присутствии катализатора Pt/ZrO <sub>2</sub>	64,02	7,99	27,99
Твердый продукт некаталитического гидрирования	53,64	5,47	40,89
Твердый продукт гидрирования в присутствии катализатора Pt/ZrO <sub>2</sub>	52,46	5,67	41,87



Основной вклад в количество кислорода в древесине вносит целлюлоза, содержание которой в твердых продуктах некаталитического и каталитического гидрирования при 250°C составило 66.5 и 77.1 мас.%, соответственно (рис. 2). Содержание кислорода в жидких продуктах образующихся, преимущественно, в результате деполимеризации гемицеллюлоз и лигнина ниже, чем в твердых лигноцеллюлозных продуктах. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> в жидких продуктах снижается содержание кислорода и увеличивается содержание водорода по сравнению с жидкими продуктами некаталитического гидрирования древесины.

Методом гельпроникающей хроматографии, установлено, что в отсутствие катализатора происходит деполимеризация древесных полимеров с образованием соединений со среднемассовой молекулярной массой (M<sub>w</sub>) 1211 г/моль и полидисперсностью 2.285. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> происходит уменьшение молекулярной массы жидких продуктов (M<sub>w</sub>) до 793 г/моль и полидисперсности до 1.756.

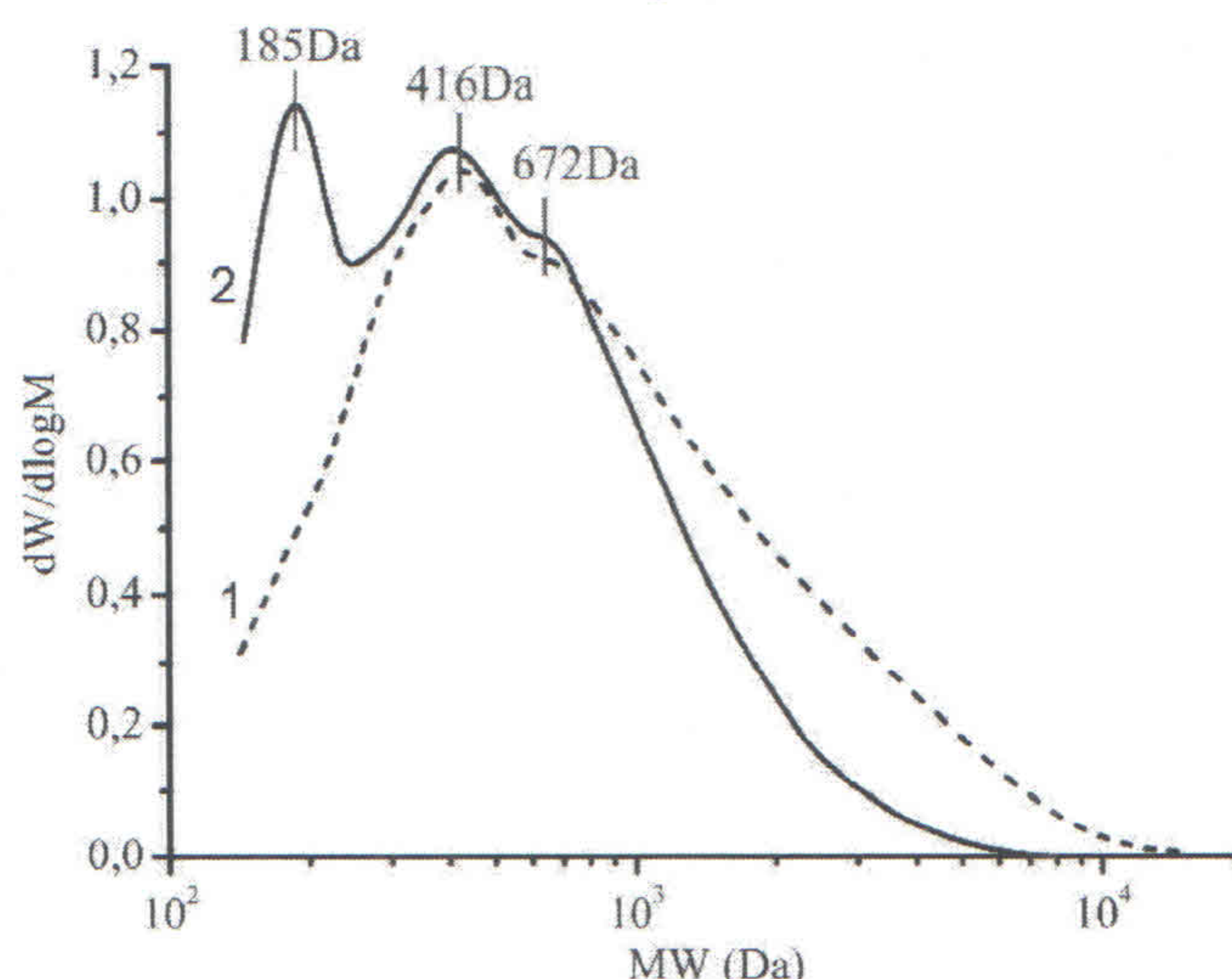


Рисунок 3. Кривые молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных при гидрировании древесины пихты: 1 – без катализатора, 2 – Pt/ZrO<sub>2</sub>

Figure 3. Molecular mass distribution curves of liquid products obtained by hydrogenation of abies wood: 1 - without catalyst, 2 - Pt/ZrO<sub>2</sub>

По сравнению с некаталитическим процессом в присутствии катализатора происходит более глубокий процесс деполимеризации, что выражается в сильном смещении кривой молекулярно-массового распределения в сторону более низких молекулярных масс (рис. 3). Для жидких продуктов некаталитического и каталитического гидрирования характерны общие пики с ММ ~416 г/моль и ~672 г/моль, вероятно соответствующие олигомерным соединениям. Однако отличительной особенностью кривой ММР продуктов каталитического гидрирования древесины пихты является наличие пика с ММ ~185 г/моль, свидетельствующего о присутствии значимого количества мономерных соединений.



## Каталитическое гидрирование этаноллигнина пихты в сверхкритическом этаноле

В процессе некаталитического гидрирования этаноллигнина в сверхкритическом этаноле при температуре 250°C его конверсия составила 86 мас.% от исходного лигнина, выход жидких продуктов – 75 мас.%, твердого продукта – 14 мас.% (табл. 2). В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> конверсия этаноллигнина возросла до 99,4 мас.%, выход жидких продуктов – до 90 мас.%, а твердого остатка уменьшился до 0,6 мас.%. Известно [23], что металлические центры бифункциональных катализаторов в атмосфере водорода способствуют стабилизации низкомолекулярных продуктов. Это приводит к подавлению реакций реполимеризации активных интермедиатов и, как следствие, к увеличению выхода низкомолекулярных продуктов и резкому падению выхода твердого остатка.

Таблица 2. Конверсия и выход продуктов гидрирования этаноллигнина пихты в сверхкритическом этаноле при 250°C

Table 2. Conversion and yield of products of abies ethanol lignin hydrogenation in supercritical ethanol at 250°C

Катализатор	Конверсия, мас. %	Выход жидких продуктов, мас. %	Выход твердых продуктов, мас. %	Выход газов, мас. %
Отсутствует	86,0	75,0	14,0	4,7
Pt/ZrO <sub>2</sub>	99,4	90,0	0,6	3,3

Основные компоненты газообразных продуктов - это оксиды углерода и метан, которые образуются в результате протекания реакций декарбонилирования, декарбоксилирования и крекинга [24]. В присутствии катализатора их выход примерно в полтора раза выше, по сравнению с некаталитическим процессом, однако катализатор слабо влияет на соотношение CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (рис. 4).

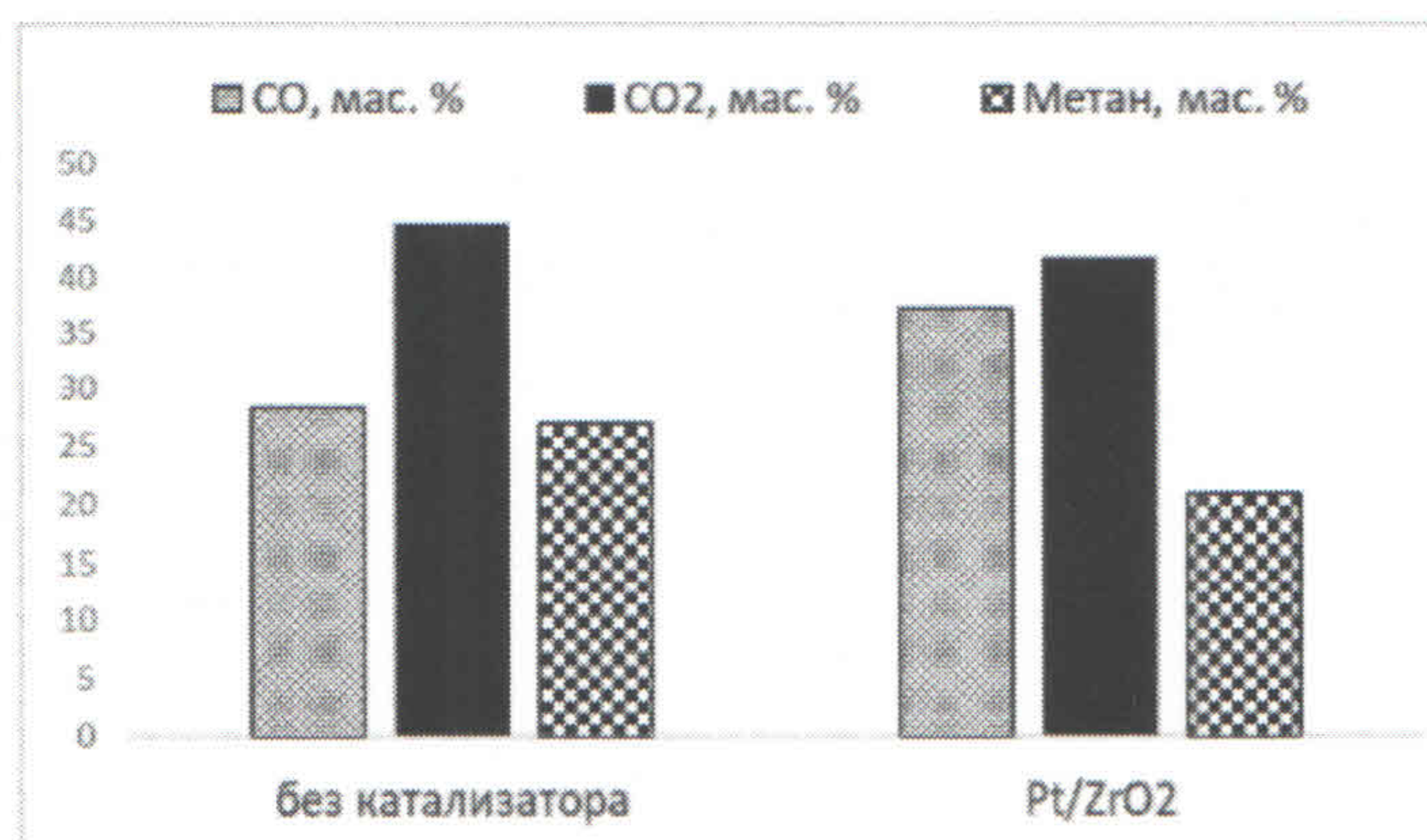


Рис. 4. Состав газообразных продуктов процесса каталитического гидрирования этаноллигнина пихты в сверхкритическом этаноле при 250°C

Fig. 4. The composition of the gaseous products of the process of catalytic hydrogenation of abies ethanol lignin in supercritical ethanol at 250°C



Результаты выполненного исследования показали, что выделенный из древесины пихты этаноллигнин легче подвергается восстановительной деполимеризации в среде сверхкритического этанола, чем нативный лигнин пихты. Находящиеся в составе древесины углеводные компоненты химически связаны с нативным лигнином, что препятствует его растворению в среде этанола. В связи с этим существенно снижается конверсия нативного лигнина в жидкие продукты по сравнению с выделенным этаноллигнином.

### **Заключение**

Сопоставлены особенности восстановительной деполимеризации в среде сверхкритического этанола при 250°C нативного и выделенного из древесины пихты этаноллигнина в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>.

В процессе некаталитического гидрирования древесины пихты её конверсия составила 52 мас.%, выход жидких продуктов - 31 мас.%, твердого продукта - 48 мас.%, газов - 4,8 мас.%. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> конверсия древесины выросла до 65,7 мас.%, выход жидких продуктов - до 38,2 мас.%, газов - до 6,8 мас.%, а выход твердого продукта уменьшился до 34,3 мас.%.

Твердый продукт каталитического гидрирования древесины содержит 77,1 мас.% целлюлозы, 21,2 мас.% лигнина и 1,7 мас.% гемицеллюлоз.

Под действием катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> снижается содержание кислорода и увеличивается содержание водорода в жидких продуктах по сравнению с жидкими продуктами некаталитического гидрирования древесины.

В процессе некаталитического гидрирования конверсия этаноллигнина составляет 85 мас.%, выход жидких продуктов - 75 мас.%, твердого продукта - 14 мас.%. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> степень превращения этаноллигнина возрастает до 99,4 мас.%, выход жидких продуктов - до 90 мас.%, а выход твердых продуктов снижается до 0,6 мас.%.

Таким образом карбогидратные компоненты древесной биомассы затрудняют восстановительную деполимеризацию нативного лигнина по сравнению с деполимеризацией выделенного этаноллигнина.

Методом гелъпроникающей хроматографии, установлено, что в процессе гидрирования древесины пихты в среде сверхкритического этанола происходит образование жидких продуктов со среднемассовой молекулярной массой (Mw) 1211 г/моль. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> происходит уменьшение среднемассовой молекулярной массы жидких продуктов (Mw) до 793 г/моль и полидисперсности с 2.285 до 1.756.

В результате выполненного исследования установлено, что применение катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> в процессе гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250°C



позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесной биомассы на лигноцеллюлозный продукт с высоким содержанием целлюлозы, жидкие и газообразные продукты из лигнина и гемицеллюлоз.

### **Благодарности**

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-53-16001 НЦНИЛ\_а) в рамках Международного научного объединения «Биомасса» между Францией и Россией и базового проекта № 0356-2016-0505 (V.46.4.2).

### **Список литературы:**

1. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society Reviews*. 2018. Vol. 47(3), P. 852-908.
2. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Sharypov V.I., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M., V.A. Y. Green catalytic valorization of hardwood biomass into valuable chemicals with the use of solid catalysts. *Wood Sci. Technol.* 2017. Vol. 51, P. 1189–1208.
3. Van den Bosch S., Schutyser W., Vanholme R., Driessen T., Koelewijn S. F., Renders T., De Meester B., Huijgen W. J. J., Dehaen W., Courtin C. M., Lagrain B., Boerjan W., Sels B. F. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy & Environmental Science*. 2015. Vol. 8(6), P. 1748-1763.
4. Zhang K., Pei Z. J., Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. *Bioresource technology*. 2015. Vol. 199.
5. Huijgen W. J. J., Smit A. T., de Wild P. J., den Uil H. Fractionation of wheat straw by prehydrolysis, organosolv delignification and enzymatic hydrolysis for production of sugars and lignin. *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 114, P. 389-398.
6. Løhre C., Barth T., Kleinert M. The effect of solvent and input material pretreatment on product yield and composition of bio-oils from lignin solvolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016.
7. Huang X., Korányi T. I., Boot M. D., Hensen E. J. M. Catalytic Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol. *ChemSusChem*. 2014. Vol. 7(8), P. 2051-2051.
8. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Chesnokov N.V., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Lavrenov A.V., Vosmerikov A.V., V.E. A. Lignin Conversion in Supercritical Ethanol in the Presence of Solid Acid Catalysts. *Kinetika I Kataliz* 2015. Vol. 56(4), P. 436-444.



9. Macala G. S., Matson T. D., Johnson C. L., Lewis R. S., Iretskii A. V., Ford P. C. Hydrogen Transfer from Supercritical Methanol over a Solid Base Catalyst: A Model for Lignin Depolymerization. *ChemSusChem*. 2009. Vol. 2(3), P. 215-217.
10. Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S. F., Renders T., Courtin C. M., Sels B. F. Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood. *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51(67), P. 13158-13161.
11. Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T. One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin. *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5(4), P. 6383-6390.
12. Yan N., Zhao C., Dyson P. J., Wang C., Liu L.-t., Kou Y. Selective Degradation of Wood Lignin over Noble-Metal Catalysts in a Two-Step Process. *ChemSusChem*. 2008. Vol. 1(7), P. 626-629.
13. Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Hewetson B., Hurt M., Kim J. I., Choudhari H., Saha B., Meilan R., Mosier N., Ribeiro F., Delgass W. N., Chapple C., Kenttämä H. I., Agrawal R., Abu-Omar M. M. A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17(3), P. 1492-1499.
14. Klein I., Marcum C., Kenttämä H., Abu-Omar M. M. Mechanistic investigation of the Zn/Pd/C catalyzed cleavage and hydrodeoxygenation of lignin. *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18(8), P. 2399-2405.
15. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process. *Energy & Environmental Science*. 2013. Vol. 6(3), P. 994-1007.
16. Torr K. M., van de Pas D. J., Cazeils E., Suckling I. D. Mild hydrogenolysis of in-situ and isolated *Pinus radiata* lignins. *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102(16), P. 7608-7611.
17. Zhang K., Li H., Xiao L.-P., Wang B., Sun R.-C., Song G. Sequential utilization of bamboo biomass through reductive catalytic fractionation of lignin. *Bioresource Technology*. 2019. Vol. 285, P. 121335.
18. Li H., Fang Z., Smith R. L., Yang S. Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. Vol. 55, P. 98-194.
19. Quesada-Medina J., Cremades F., Olivares Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the  $\delta$ -value theory. *Bioresource technology*. 2010. Vol. 101, P. 8252-8260.