

Оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора TiO_2

Н.В. Гарынцева, И.Г. Судакова, А.И. Чудина, Ю.Н. Маляр^{1,2}, Б.Н. Кузнецов^{1,2}

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50–24

Сибирский федеральный университет

Россия, 660049, Красноярск, пр. Свободный, 79

Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора TiO_2 . Установлено, что в интервале температур 70-100°C константы скорости процесса делигнификации варьируются от 0,4 до $3,2 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹. Определены оптимальные условия получения целлюлозного продукта с содержанием остаточного лигнина ≤ 3 мас.‰: температура 100 °C, концентрации H_2O_2 10 мас.‰, HCOOH 38 мас.‰, гидромодуль 15, продолжительность процесса 4 ч. Сопоставлены особенности процессов пероксидной делигнификации древесины пихты в присутствии катализатора TiO_2 в среде «муравьиная кислота - вода» и «уксусная кислота – вода». Показана возможность фракционирования древесины пихты в среде «муравьиная кислота-вода» на качественную целлюлозу с выходом 94 мас.‰ (содержание остаточного лигнина 2,3 мас.‰) и низкомолекулярный лигнин с выходом 21 мас.‰ (среднемассовая молекулярная масса 1854 г/моль, полидисперсность 1,65). Полученный химически активный лигнин является потенциальным источником для получения востребованных продуктов (энтеросорбенты, нанопористые углеродные материалы, аэрогели).

Ключевые слова: муравьиная кислота, делигнификация, катализатор TiO_2 , целлюлоза, лигнин, пихта

Введение

Традиционные технологии получения целлюлозы являются энергоемкими и экологически опасными [1,2]. Разрабатываемые альтернативные способы делигнификации основаны на использовании не содержащих серу и хлор, органических растворителей и их смесей с водой. В качестве растворителя используют различные классы органических соединений: спирты, кислоты, альдегиды, кетоны, ароматические соединения [3-7].

Процессы делигнификации древесины в среде органических кислот интенсивно исследуются в настоящее время. При этом широко используются уксусная и муравьиная кислоты для делигнификации лигноцеллюлозного сырья различной природы: лиственной [8-10] и хвойной древесины [11], недревесных растений [12,13]. В описанных процессах органосольвентной делигнификации концентрация карбоновой кислоты составляет 60-90 мас. %.

Степень делигнификации и качество целлюлозного продукта органосольвентной делигнификации возрастает в присутствии добавок пероксида водорода [14].

Наиболее исследован процесс Milox, который осуществляется в 2 или 3 стадии в среде уксусной или муравьиной кислот (концентрации 60-90 мас. %) и пероксида водорода (60-200 кг/т сырья), при температурах 60 - 100 °С, и продолжительности 1,5 - 5 часов [15].

Существенным недостатком этого процесса является его многостадийность и необходимость применения высокой концентрации органических кислот.

Ранее нами была показана возможность одностадийного получения качественной целлюлозы пероксидной делигнификацией древесины пихты в среде разбавленной уксусной кислоты (30 мас. %) при температуре ≤ 100 °С в присутствии катализатора TiO_2 [16].

Известно, что природа органического растворителя может оказывать существенное влияние на эффективность процессов органосольвентной варки, на выход и состав целлюлозных продуктов [17].

Целью настоящей работы являлось экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде разбавленной муравьиной кислоты в присутствии катализатора TiO_2 , изучение состава и строения получаемых продуктов.

Экспериментальная часть

Исходное сырьё

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция 2 – 5 мм) древесины пихты (*Abies sibirica L.*), заготовленной в лесной зоне города Красноярск. Химический состав древесины пихты, мас. %: целлюлоза – 48,8; лигнин – 26,8; гемицеллюлозы – 17,7; экстрактивные вещества – 6,2; зола – 0,5.

Пероксидная делигнификация в среде «муравьиная кислота - вода»

Делигнификацию древесины пихты осуществляли в стеклянном реакторе объемом 250 см³, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Навеску

древесины массой 8 г помещали в реактор, и приливали ранее приготовленной реакционной смесью. Раствор заданной концентрации готовили из смеси концентрированной муравьиной кислоты (90 мас.%), пероксида водорода (36 мас.%) и дистиллированной воды, затем добавляли катализатор TiO₂.

Делигнификацию проводили в интервале температур 70–100 °С при продолжительности 1–4 ч. В составе реакционной смеси начальную концентрацию пероксида водорода варьировали от 2 до 12 мас.%, концентрацию муравьиной кислоты от 20 до 40 мас.%, гидромодуль от 10 до 20. Концентрация катализатора TiO₂ составляла 1 % от массы абсолютно сухой древесины.

После делигнификации целлюлозный продукт отделяли от варочного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, и высушивали при 103 °С.

Выход целлюлозного продукта рассчитывали по формуле:

$$\text{Выход} = \frac{m}{m_0} \times 100\%$$

где m_0 – масса навески древесины, г; m – масса целлюлозного продукта.

Об эффективности процесса пероксидной делигнификации судили по скорости удаления лигнина из древесины пихты.

Химический анализ целлюлозного продукта

Содержание остаточного лигнина в целлюлозных продуктах определяли по методу Классона с использованием 72%-ного раствора H₂SO₄ [18].

Определение содержания целлюлозы проводили по методу Кюршнера и Хоффера с использованием азотно-спиртовой смеси [18].

Регистрация ИК спектров выполнена на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27 (Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН). Съёмку осуществляли в области 4000—400 см⁻¹. Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съёмки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 5 мг образца целлюлозы или лигнина в матрице бромистого калия.

Рентгенограммы образцов целлюлозы получали с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro с излучением CuKα (λ = 0,154 нм). Съёмку дифрактограмм проводили в интервале углов 2θ от 10 до 50° с шагом 0,01° на образцах целлюлозы в кювете диаметром 2,5 см.

Морфологию образцов целлюлозы характеризовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе SEM TM-1000 HITACHI (Япония). Съемку выполняли при увеличении до 10 000 раз с разрешением 35 нм.

Элементный состав лигнина определяли с использованием анализатора Thermo quest HCNS - O EA FLASH TM 1112.

Молекулярное-массовое распределение образцов лигнина определяли с помощью метода гелепроникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием. Навеску образцов лигнина с концентрацией 5 мг/мл растворяли в ТГФ в течение 24 часов, затем отфильтровывали через 0,45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250ppm бутилгидрокситолуола. Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США) Скорость подачи элюента 1 мл/мин, объемом вводимой пробы 100 мкл.

Результаты и обсуждение

Оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода»

Было исследовано влияние условий процесса делигнификации древесины пихты (температуры, продолжительности, концентрации муравьиной кислоты и пероксида водорода, гидромодуля) на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте.

На рисунке 1 представлены данные по динамике изменения содержания остаточного лигнина в продуктах процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «НСООН – Н₂О» в интервале температур 70-100 °С. Условия делигнификации были выбраны таким образом, чтобы полученные результаты можно было сопоставить с результатами по делигнификации древесины пихты в среде разбавленной уксусной кислоты [16].

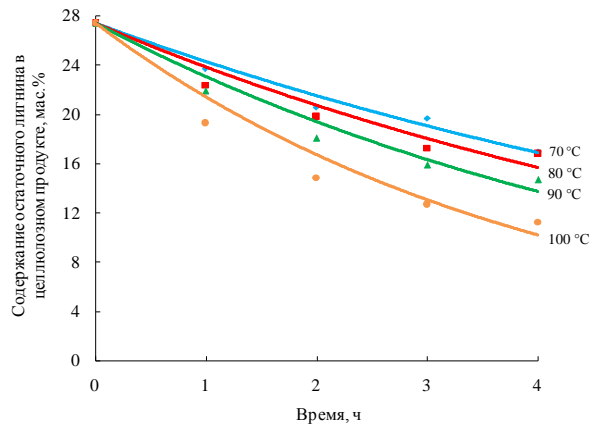


Рис. 1. Динамика изменения содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах, полученных пероксидной делигнификацией древесины пихты в среде «НСООН – Н₂О» в присутствии катализатора TiO₂ (НСООН – 30 мас.%, Н₂О₂ – 6 мас.%, гидромодуль 15)

Из полученных данных следует, что наибольшая эффективность процесса делигнификации достигается при температуре 100 °С и продолжительности 4 ч.

Ранее было установлено [16], что процесс пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора TiO₂ описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$C = C_0 e^{-kt},$$

где C – концентрация лигнина в целлюлозном продукте, C_0 – исходная концентрация лигнина в древесине, k – константа скорости реакции, t – время делигнификации.

С использованием данного уравнения были рассчитаны константы скорости процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора TiO₂ (таблица 1).

Таблица 1. Константы скорости пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора TiO₂ (НСООН – 30 мас.%, Н₂О₂ – 6 мас.%, гидромодуль 15)

Температура, °С	$k \cdot 10^{-4}$, мин ⁻¹	R ²
70	0,4	0,95
80	1,3	0,94
90	2,4	0,98
100	3,2	0,95

Значения констант скоростей варьируются в изученном температурном интервале от 0,4 до $3,2 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹.

Влияние концентрации муравьиной кислоты, пероксида водорода и гидромодуля процесса делигнификации на содержание остаточного лигнина в целлюлозных продуктах иллюстрируется рисунком 2 (а-в).

При концентрации муравьиной кислоты 30 мас.% образуется целлюлозный продукт с высоким содержанием остаточного лигнина (11,7 мас.%). Увеличение концентрации муравьиной кислоты до 40 мас.% приводит к снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте до 7,5 мас.% (рис. 2а).

Наибольшее влияние на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте оказывает концентрация пероксида водорода (рис. 2б). Увеличение концентрации пероксида водорода от 2 до 12 мас.% приводит к уменьшению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте от 20 до 1,3 мас.%.

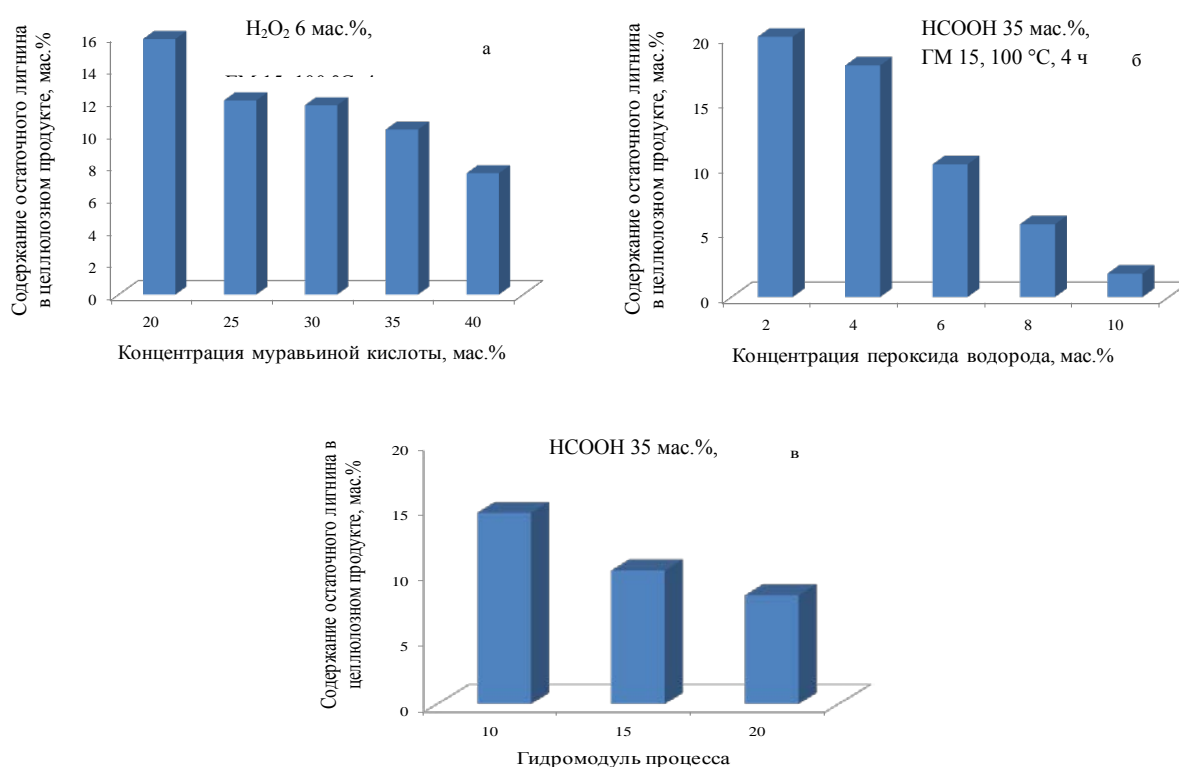


Рис. 2. Влияние концентрации муравьиной кислоты (а), концентрации пероксида водорода (б) и гидромодуля процесса (в) на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте из древесины пихты

Гидромодуль процесса (отношение жидкость/твердое) также влияет на выход целлюлозного продукта и содержание в нем остаточного лигнина. Увеличение гидромодуля способствует лучшей диффузии реагента в межклеточное пространство и отводу продуктов окисления лигнина в раствор [19]. Однако, проведение процесса делигнификации при неоправданно высоком значении гидромодуля экономически нецелесообразно.

Как следует из рисунка 2в, при гидромодуле 10 образуется целлюлозный продукт с высоким содержанием остаточного лигнина (14,6 мас.%). Увеличение гидромодуля до 15 и 20 приводит к уменьшению содержания остаточного лигнина в продукте до 10,2 и 8,3 мас.% соответственно. Из полученных данных следует, что для снятия диффузионных ограничений и уменьшения расхода реагентов процесс делигнификации предпочтительно проводить при гидромодуле 15.

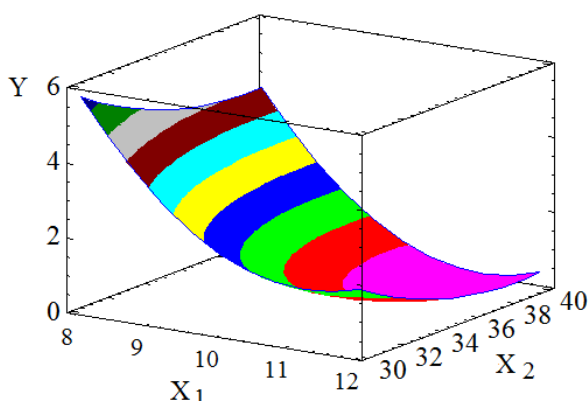
С учетом полученных экспериментальных результатов была проведена математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора TiO_2 .

В качестве переменных параметров использовали: X_1 – концентрация $HCOOH$ в реакционном растворе (30-40 мас.%); X_2 – концентрация H_2O_2 (8-12 мас.%). Выходной параметр: Y – содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, мас.%. Фиксированные параметры: температура $100^\circ C$, продолжительность 4ч, катализатор TiO_2 1 мас.%, гидромодуль 15.

В результате математической обработки результатов с отсеиванием незначимых эффектов получено неполное квадратичное уравнение регрессии, адекватно описывающее данную модель с доверительной вероятностью 95 %:

$$Y = 80,7056 - 9,21667 * X_1 - 1,50333 * X_2 + 0,404167 * X_1^2 + 0,0186667 * X_2^2 \quad (1)$$

Поверхность отклика, соответствующая уравнению (1) изображена на рисунке 3.



Содержание лигнина в целлюлозном продукте, мас.%. ■ $\leq 3,0$

Рис. 3. Поверхность отклика выходного параметра Y : зависимость содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины пихты: X_1 – концентрация $HCOOH$, X_2 – концентрация H_2O_2 ; (температура $100^\circ C$, катализатор TiO_2 1 мас.%, продолжительность 4 ч, ГМ 15)

Прогнозируемое содержание остаточного лигнина (≤ 3 мас.%) в целлюлозном продукте, в изученной области факторного пространства, достигается в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация HCOOH – 38 мас.%, H_2O_2 – 10 мас.%.

Особенности пероксидной делигнификации древесины пихты в среде разбавленных муравьиной и уксусной кислот

В аналогичных условиях скорость каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде муравьиной кислоты значительно ниже, чем в среде уксусной.

Оптимальный состав реакционной смеси, для процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде муравьиной и уксусной кислот различается. Для достижения высокой степени делигнификации древесины в среде «муравьиная кислота – вода» требуются более высокие концентрации H_2O_2 (10 мас.%) и HCOOH (38 мас.%), чем при использовании уксуснокислотной среды (30 мас.% CH_3COOH и 6 мас.% H_2O_2).

Это связано, с одной стороны, с более высокой скоростью разложения пероксида водорода при проведении делигнификации в присутствии муравьиной кислоты (рисунок 4), что приводит к необходимости увеличивать начальную концентрацию пероксида водорода в растворе.

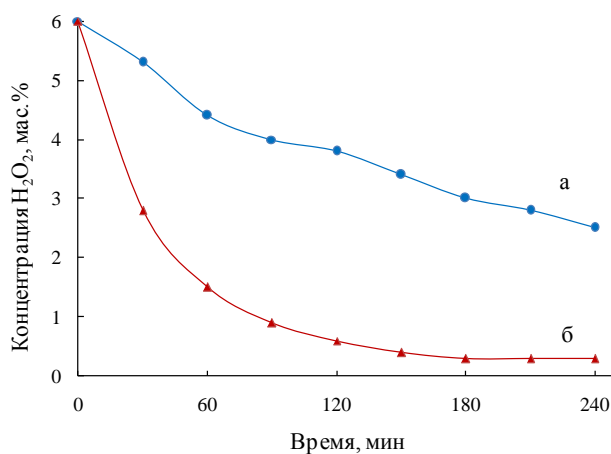


Рис. 4. Динамика изменения концентрации пероксида водорода в процессе делигнификации древесины пихты в присутствии уксусной (а) и муравьиной (б) кислот. Условия делигнификации: H_2O_2 6 мас.%, HCOOH 6 мас.%, CH_3COOH 6 мас.%, ГМ 15, температура 100 °С, продолжительность 4 ч., TiO_2 1 мас.%.

С другой стороны в процессах делигнификации с использованием органических растворителей характерны реакции внутримолекулярной и межмолекулярной

конденсации лигнина. Особенно эти реакции характерны при использовании муравьиной кислоты, имеющей кислотность на порядок выше, чем уксусная [17].

Реакции ацилирования первичных и вторичных алифатических гидроксильных групп, затрудняют фрагментацию лигнина по α - и β -O-4 связям. Поэтому при делигнификации в среде карбоновых кислот (особенно в среде муравьиной кислоты) снижается роль фрагментации лигнина, и существенно возрастает роль его солюбилизации [20]. Это отражается в необходимости использовать при делигнификации более высокую концентрацию муравьиной кислоты (38 мас.%), по сравнению с уксусной (30 мас.%).

Процессы конденсации, происходящие при делигнификации древесины пихты в присутствии муравьиной кислоты, способствуют образованию растворимого лигнина. В отличие от этого при делигнификации древесины пихты в среде «уксусная кислота - вода» лигнин подвергается глубокой окислительной деструкции с образованием смеси моно-, двухосновных и гидроксильных кислот [16, 21].

При проведении в оптимальных условиях процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» образуется два основных продукта: целлюлоза с выходом 94 мас.% от исходного содержания целлюлозы и растворимый лигнин с выходом 21 мас.% от исходного содержания лигнина.

Представленные в таблице 2 данные свидетельствуют о том, что возможно осуществление одностадийной пероксидной делигнификации древесины пихты в среде разбавленной муравьиной кислоты в присутствии катализатора TiO_2 с получением целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина 2,3 мас.%. Степень делигнификации составила 91,4 %.

Целлюлозные продукты, полученные в присутствии муравьиной и уксусной кислот, имеют одинаковое содержание остаточного лигнина, и незначительно различаются по содержанию остаточных гемицеллюлоз.

Таблица 2. Химический состав исходной древесины пихты и целлюлозных продуктов, полученных в среде « $HCOOH-H_2O$ » и « $CH_3COOH-H_2O$ » при оптимальных условиях делигнификации

Образец	Химический состав целлюлозного продукта, мас.%				СП
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	Экстрактивные вещества	
Древесина пихты	48,8	26,8	17,7	6,2	-
Целлюлозный продукт, полученный в среде « H_2O -	94,0	2,3	3,4	-	447

НСООН»					
Целлюлозный продукт, полученный в среде «Н ₂ О-СН ₃ СООН»	91,6	2,3	5,7	-	585

ИК-спектры сравниваемых целлюлозных продуктов имеют одинаковый набор характеристических полос поглощения (рисунок 5), которые относятся к колебаниям функциональных групп целлюлозы I. Это полосы в области 3000-3600, 2700-3000, 1500-1300 и 1000-1200 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям групп –ОН –СН и –СН₂, а также деформационным и валентным колебаниям С - О и С-О-С связей глюкопиранозного кольца соответственно [22].

О высокой степени делигнификации свидетельствует отсутствие полос поглощения при 1595, 1500 и 1460 см⁻¹, характерных для скелетных колебаний ароматического кольца лигнина.

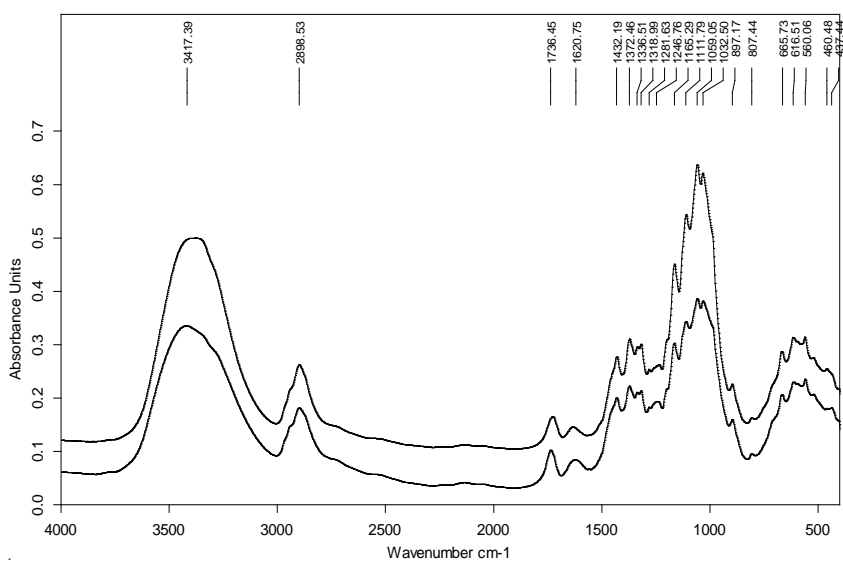


Рис. 5. ИК спектры целлюлозных продуктов, полученных из древесины пихты, в среде муравьиной (а) и уксусной (б) кислот

В соответствии с данными растровой электронной микроскопии (рисунок б), целлюлоза, полученная в среде «муравьиная кислота - вода» состоит из более однородных по размеру частиц, имеющих более тонкую и вытянутую форму, по сравнению с частицами целлюлозы, полученной в присутствии уксусной кислоты.

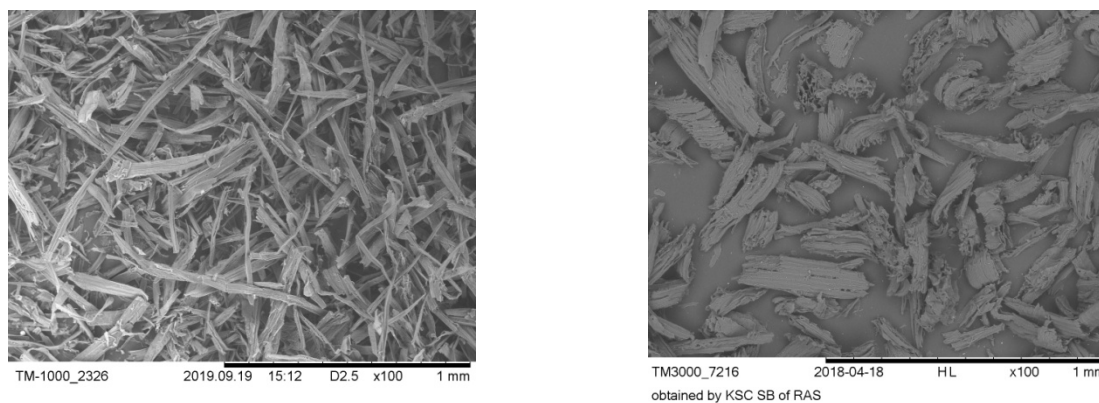


Рис. 6. РЭМ изображения целлюлозных продуктов, полученных из древесины пихты, в среде муравьиной (а) и уксусной (б) кислот

Лигнин, образующийся при каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода», был изучен методами гельпроникающей хроматографии, ИК спектроскопии и элементным анализом. Элементный состав лигнина приведен в таблице 3.

Таблица 3. Данные элементного анализа лигнина, выделенного каталитической пероксидной делигнификацией древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода»

Образец	Элементный состав, мас. %			Атомные соотношения		A ^{daf} , мас. %
	С	Н	О	Н/С	О/С	
Лигнин пихты	58,6	4,7	35,9	0,96	0,46	0,74

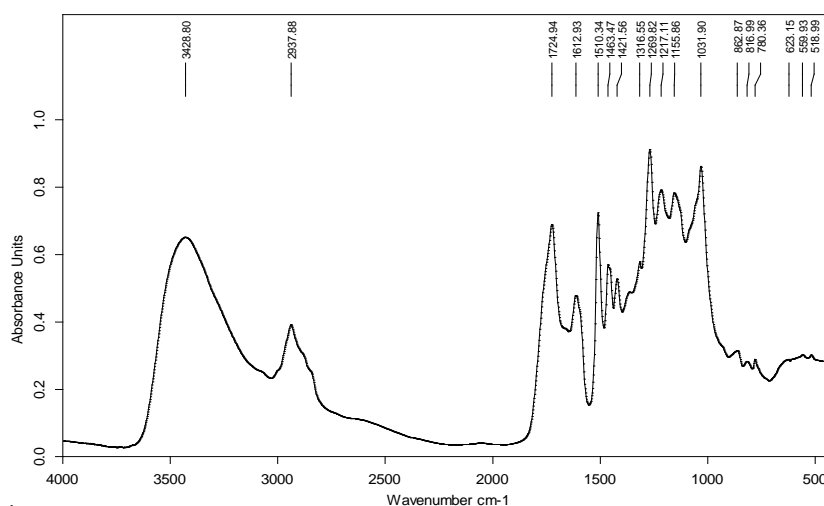


Рис. 7. ИК спектр лигнина, выделенного каталитической пероксидной делигнификацией древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода»

В ИК спектре лигнина (рисунок 7) присутствуют полосы поглощения, характерные для скелетных колебаний ароматического кольца: 1510, 1463 и 1421 см^{-1} . Две наиболее интенсивные полосы указывают на принадлежность данного лигнина к гваяцильному типу (хвойные лигнины). Это полоса при 1269 см^{-1} соответствующая скелетным колебаниям гваяцильного кольца и полоса при 1031 см^{-1} принадлежащая ароматическим C – H плоскостным деформационным колебаниям в структурах, где G>S [23].

На высокую окисленность лигнина (высокое содержание кислородсодержащих функциональных групп) указывает интенсивная полоса поглощения при 1740 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильных групп, а также высокое содержание кислорода и атомное отношение O/C (таблица 3).

Согласно данным гельпроникающей хроматографии (рисунок 9) выделенный лигнин можно отнести к низкомолекулярным лигнинам, т.к. его среднечисловая молекулярная масса (M_n) составляет порядка 1127 г/моль, а средневесовая (M_w) 1854. Степень полидисперсности составляет 1,65, что указывает на достаточную однородность данного лигнина. Сопоставляя полученные результаты с этаноллигнинами, выделенными при различных условиях из различного древесного сырья, можно сказать что полученный лигнин по молекулярно-массовому распределению подобен этаноллигнинам [Маляр №1_2019]. Анализ кривой молекулярно-массового распределения лигнина также показал, что большая часть молекул лежит в области до 5000 г/моль, т.е. в образце практически отсутствуют высокомолекулярные цепочки лигнина.

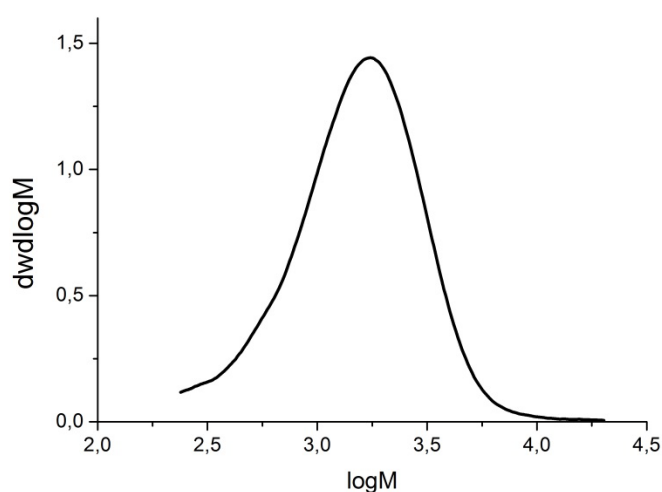


Рис. 9. Молекулярно-массовое распределение лигнина, выделенного при оптимальных условиях делигнификации древесины пихты среде « H_2O - HCOOH » в присутствии катализатора TiO_2

Таким образом, выделенный в среде муравьиной кислоты химически активный низкомолекулярный лигнин может быть источником для получения ценных химических продуктов, таких как энтеросорбенты, нанопористые углеродные материалы, аэрогели, а также сырьем для дальнейшей полимеризации с получением низкомолекулярных продуктов.

Заключение

Изучен процесс пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора TiO_2 . Установлены оптимальные условия получения целлюлозного продукта с содержанием остаточного лигнина ≤ 3 мас. %: 10 мас. % H_2O_2 , 38 мас. % HCOOH , ГМ 15, температура 100 °С, продолжительность процесса 4 ч. Определены константы скорости пероксидной каталитической делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода». Их значения варьируются от 0,4 до $3,2 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹ в интервале температур 70-100°С.

Сопоставлены особенности процессов пероксидной делигнификации древесины пихты в присутствии катализатора TiO_2 в среде «муравьиная кислота - вода» и «уксусная кислота – вода». Установлено, что в среде «уксусная кислота - вода» лигнин подвергается глубокой окислительной деструкции с образованием смеси моно-, двухосновных и гидроксидных кислот. Делигнификация в среде «муравьиная кислота – вода» позволяет получать качественную целлюлозу с выходом 94 мас. % (содержание остаточного лигнина 2,3 мас. %) и низкомолекулярный лигнин с выходом 21 мас. % ($M_n \sim 338$, полидисперсность 1,62). Выделенный лигнин может являться источником

В работе использованы приборы Красноярского регионального Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10326)

Список литературы

1. Johan G, Fogelholm CJ (2000) Chemical pulping, papermaking science and technology book 6A. Tappi Press, Finland
2. Sixta H (2006) Hand book of pulp. Wiley, Weinheim

3. Jimé'nez L Pe' rez A, Rodrí'guez A, de la Torre MJ (2006) New raw materials and pulping processes for production of pulp and paper. *Afinidad* 63(525):362–369
4. Rodrí'guez A, Jimé'nez L (2008) Pulping with organic solvents other than alcohols. *Afinidad* 65(535):188–196
5. Zhao X, Heide E, Zhang T, Liu D (2010) Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp. *Bioresources* 5:1565–1580
6. Villaverde, J.J., Ligeró, P., Vega, A., 2009. Formic and acetic acid as agents for a cleaner fractionation of *Miscanthus x giganteus*. *J. Clean Prod.* 18, 395–401
7. Cybulska I., Brudecki G.P., Zembrzuska J. et al. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy* 2017. Vol. 185, P. 1040-1050.
8. Dapiá , S., Santos, V., Parajó, J.C., 2000. Formic acid-peroxyformic acid pulping of *Fagus sylvatica*. *J. Wood Chem. Technol.* 20, 395–413.
9. Dapiá , S., Santos, V., Parajó, J.C., 2002. Study of formic acid as an agent for biomass fractionation. *Biomass Bioenergy* 22, 213–221.
10. Abad, S., Santos, V., Parajó, J.C., 2000. Formic acid-peroxyformic acid pulping of aspen wood: an optimization study. *Holzforschung* 54, 544–552.
11. Obrocea, P., Cimpoesu, G., 1998. Contribution to sprucewood delignification with peroxyformic acid I. The effect of pulping temperature and time. *Cell Chem. Technol.* 32, 517-525.
12. Li, M.F., Sun, S.N., Xu, F., Sun, R.C., 2012. Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*Phyllostachys acuta*): Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin. *Chem. Eng. J.* 179, 80–89.
13. Guoyu Tian, Jiayun Xu, Yingjuan Fu, Yanzhu Guo, Zhaojiang Wang Qun Li High β -O-4 polymeric lignin and oligomeric phenols from flow-through fractionation of wheat straw using recyclable aqueous formic acid. *Industrial Crops & Products* 131 (2019) 142–150.
14. Dussan K., Girisuta B., Haverty D., Leahy J.J., Hayes M.H.B. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid. *Carbohydrate Polymers* 111 (2014) 374–384.
15. Muurinen, E. (2000). Organosolv pulping. Oulu University Library. Retrieved from <http://herkules oulu.fi/isbn9514256611/isbn9514256611.pdf>
16. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic studies and optimization of abies wood fractionation by hydrogen peroxide under mild conditions with TiO_2 catalyst. *Reac.Kinet. Mech. Cat.* 2017. Vol. 120, P. 81-94.

17. Гермер Э.И. Химизм делигнификации при органосольвентных варках. ИВУЗ «Лесной журнал» 2003. №4, С. 99-108.

18. Sjööstroöm E, Aler'n R (1999) Analytical methods in wood chemistry pulping and papermaking, Springer, Berlin.

19. B. N. Kuznetsov, I. G. Sudakova, N. V. Garyntseva, V. A. Levdansky, N. M. Ivanchenko, A. V. Pestunov, L. Djakovitch, C. Pinel Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials // Wood Science and Technology (2018) 52:1377–1394.

20. Ede R.M., Brunow G. Reactions of β -aryl ether lignin model compounds under formic acid and peroxyformic acid pulping conditions. The Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. – Raleigh, -NC, -USA, May 22–25, 1989. Proceedings.

21. B.N. Kuznetsov, N.V. Chesnokov, I.G. Sudakova, N.V. Garyntseva, S.A. Kuznetsova, Yu.N. Malyar, V.A. Yakovlev, L. Djakovitch. Green catalytic processing of native and organosolv lignins. Catalysis Today 309 (2018) 18-30

22. Fan M, Dai D, Huang B (2012) Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: SalihSalih (ed) Fourier transform—materials analysis. In Tech, Rijeka. doi:10.5772/35482.

23. D. Watkins, M.d Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh, Sh. Jeelani. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. Journal of Materials Research and Technology 2015. Vol. 4 (1), P. 26–32.

24. Маляр Ю.Н., Шарыпов В.И., Казаченко А.С., Левданский А.В. Изучение органосольвентных лигнинов с методами гель-проникающей хроматографии и термического анализа. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2019. Т. 12(1), С.73-86.

25. Zhao X., Liu D. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification. *Industrial Crops and Products* 2010. Vol. 32, P. 284–291.