

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Иркутский национальный исследовательский технический университет»

На правах рукописи



**Хоанг Куанг Кыонг**

**ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОМАССЫ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ  
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ В СРЕДЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ  
НА ОСНОВЕ 3-МЕТИЛИМИДАЗОЛА**

**05.21.03** – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева,  
химия древесины

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор

Евстафьев С.Н.

Иркутск – 2018

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

а.с.м. – абсолютно сухая масса соломы;

СОЦ – степень очистки целлюлозы;

ИЖ – ионная жидкость;

НПФ – нерастворимые продукты фракционирования;

фракция ТЦ – фракция технической целлюлозы;

фракция ГЦ – фракция гемицеллюлоз;

[BMIM][Cl] – хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия;

[EMIM][OAc] – ацетат 1-этил-3-метилимидазолия;

[EMIM][MePO<sub>3</sub>H] – метилфосфит 1-этил-3-метилимидазолия;

[EMIM][Me<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>] – диметилфосфонат 1-этил-3-метилимидазолия;

[EMIM][(MeO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>] – диметилфосфат 1-этил-3-метилимидазолия;

[Ch][Lys] – лизинат холина;

[AMIM][Cl] – хлорид 1-аллил-3-метилимидазолия;

[EMIM][ABS] – алкилбензолсульфонат 1-этил-3-метилимидазолия;

[EMIM][DEP] – диэтилфосфат 1-этил-3-метилимидазолия;

[EMIM][Cl] – хлорид 1-этил-3-метилимидазолия;

[MMIM][DEP] – диэтилфосфат 1-метил-3-метилимидазолия;

[P<sub>1</sub>ME][Lys] – 2,6-диаминогексаноат N-метил-N-(2-метоксиэтил)пирролидин-1-ил;

[BMIM][MeSO<sub>4</sub>] – метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия;

[BMIM][PF<sub>6</sub>] – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия;

ТГФ – тетрагидрофуран.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	8
1.1 Пшеничная солома как возобновляемое сырье для энергетики.....	8
1.2 Методы обработки лигноцеллюлозного сырья.....	13
1.2.1 Физические методы.....	14
1.2.2 Химические методы.....	18
1.2.3 Физико-химические методы.....	21
1.2.4 Биологические методы.....	22
1.3 Состав и свойства ионных жидкостей.....	23
1.4 Обработка лигноцеллюлозного сырья в среде ионной жидкости.....	24
ГЛАВА 2. Методическая часть.....	37
2.1 Подготовка исходных материалов.....	37
2.2 Обработка соломы пшеницы в среде [BMIM][Cl].....	37
2.3 Фракционирование термообработанной биомассы соломы.....	38
2.4 Методы исследования состава исходной соломы и продуктов фракционирования.....	40
2.5 Ферментативный гидролиз исходной соломы и фракций полисахаридов.....	44
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть.....	46
3.1 Влияние условий термообработки на выход и состав продуктов фракционирования термообработанной биомассы соломы пшеницы.....	46
3.1.1 Фракция технической целлюлозы.....	47
3.1.2 Фракция гемицеллюлозы.....	56
3.1.3 Фракция лигнина.....	60
3.1.4 Низкомолекулярные продукты фракционирования биомассы соломы.....	66
3.2 Ультразвуковая термообработка соломы пшеницы в среде [BMIM][Cl].....	77
3.3 Ферментативный гидролиз фракций полисахаридов.....	86
3.3.1 Влияние условий термообработки в среде [BMIM][Cl] на эффективность ферментативного гидролиза.....	86

3.3.2 Влияние условий ультразвуковой термообработки в среде [BMIM][Cl] на эффективность ферментативного гидролиза.....	88
3.4 Регенерация [BMIM][Cl] для повторного использования .....	90
Заключение .....	95
Выводы .....	100
Библиографический список.....	102

## Введение

Существующие методы выделения полисахаридов и лигнина из лигноцеллюлозного сырья для использования в качестве объектов научных исследований, а также сырья для химической и биохимической промышленности с экологической и экономической точек зрения несовершенны. Решение данной актуальной на сегодняшний день проблемы возможно с применением в качестве растворителя ИЖ, для которых характерны низкие температуры плавления, высокая химическая и термическая стабильность, негорючесть и низкое давление паров. Это даст возможность проводить с достаточно высокой эффективностью обработку лигноцеллюлозного сырья при атмосферном давлении и относительно низкой температуре.

Научные основы процесса обработки лигноцеллюлозного сырья в среде разнообразных ИЖ интенсивно разрабатывают во многих странах. Большая часть известных в литературе исследований возможности обработки лигноцеллюлозного сырья в среде ИЖ выполнена за рубежом с образцами тростника, щепы древесины и кенафа, а также чистой целлюлозы. На сегодняшний день следует признать, что механизм растворения биомассы лигноцеллюлозного сырья в ИЖ слабо изучен. Предположение, что растворение обусловлено нарушением обширных внутри- и межмолекулярных водородных связей между молекулярными цепями основных компонентов лигноцеллюлозы и существенно зависит от строения ИЖ и условий обработки требует дополнительного экспериментального подтверждения.

До сих пор сведения о составе и свойствах продуктов термообработки биомассы соломы злаковых культур в среде ИЖ весьма ограничены. Несмотря на наличие публикаций в зарубежной литературе, посвященных регенерации ИЖ, наблюдается явный дефицит методов ее очистки для повторного использования в промышленном масштабе.

Тем не менее, на основании имеющихся данных можно утверждать, что использование обработки лигноцеллюлозного сырья в среде ИЖ имеет перспективы научного и промышленного использования. Для реализации этого, необходи-

мы дополнительные исследования, как химизма процесса, так и состава, и свойств образующихся продуктов.

Таким образом, систематическое исследование химических превращений компонентов соломы при термообработке в среде ИЖ, в частности, в хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия, а также состава и свойств фракций, выделенных при вариации режимов ее осуществления, является актуальной задачей.

**Предмет исследования.** Солома пшеницы и продукты фракционирования термообработанной биомассы соломы.

**Объект исследования.** Химические превращения компонентов биомассы соломы при термообработке в среде [BMIM][Cl].

**Цель работы** – изучение химических превращений компонентов биомассы соломы при термообработке в среде [BMIM][Cl] и их влияния на реакционную способность полисахаридов соломы при кислотном и ферментативном гидролизе.

В соответствии с поставленной целью были определены задачи:

- изучить основные направления превращений компонентов соломы в условиях процесса термообработки в среде [BMIM][Cl];
- исследовать химический состав продуктов термообработки биомассы соломы;
- изучить влияние условий процесса термообработки (температуры, продолжительности, мощности ультразвука) в среде [BMIM][Cl] на выход и состав продуктов биомассы соломы пшеницы; а также на реакционную способность полисахаридов соломы при кислотном и ферментативном гидролизе;
- оценить эффективность выделения низкомолекулярных продуктов термообработки соломы и регенерации [BMIM][Cl] методами адсорбции и экстракции.

**Научная новизна.** Получены новые данные о химизме превращения основных компонентов соломы пшеницы при термообработке в среде [BMIM][Cl]: заключающиеся в том, что в интервале температур от 80 до 150 °С протекают процессы аморфизации целлюлозы, вызванные нарушением внутри- и межмолекулярных водородных связей при взаимодействии с ИЖ; а при температурах обработки свыше 120 °С начинается дегидратация углеводов с образованием красящих

веществ и деполимеризация лигнина, включающая гидролиз эфирных связей и реакции деметоксилирования. При воздействии ультразвука интенсивность этих процессов возрастает.

Установлено повышение реакционной способности полисахаридов соломы пшеницы в условиях кислотного и ферментативного гидролиза после ее термообработки в среде [BMIM][Cl] в 1,5 и 5,3 раза соответственно.

Впервые для извлечения низкомолекулярных продуктов термообработки биомассы соломы из ИЖ использованы методы сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции и адсорбции на активированном угле. Установлена высокая эффективность предложенных методов для выделения продуктов и регенерации ИЖ.

**Практическая значимость.** Предложена схема фракционирования продуктов термообработки биомассы соломы в среде ИЖ, позволяющая выделять фракцию ГЦ с содержанием целлюлозы до 75%, фракцию ГЦ с содержанием гемицеллюлоз до 81% и фракцию лигнина с высоким содержанием ароматических фрагментов. Полученные продукты могут быть использованы в качестве объектов научного исследования, а также сырья для химических и биохимических процессов.

Определены условия процессов сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции и адсорбции, обеспечивающие практически полное удаление примесей из [BMIM][Cl] без потери эффективности при его повторном использовании.

Диссертация соответствует специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины. Область исследований: Химия и физико-химия основных компонентов биомассы дерева и некоторых видов растительного сырья (однолетние растения, водоросли, торф, отходы сельскохозяйственного производства и др.).

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Пшеничная солома как возобновляемое сырье для энергетики

Солома пшеницы представляет собой быстро возобновляемый источник лигноцеллюлозного сырья и имеет большой потенциал для производства биоэтанола [1]. Однако высокие издержки производства и низкий выход ферментируемого сахара из-за сложной структуры соломы пшеницы ограничивают ее коммерциализацию.

Подобно любому лигноцеллюлозному сырью, солома пшеницы состоит преимущественно из взаимосвязанных полимеров: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. В незначительном количестве присутствуют минеральные и экстрактивные вещества. Последние представлены пектиновыми полисахаридами, крахмалом, пигментами, смолами, танинами и органическими кислотами [1]. В соломе присутствуют белки (3-8 %), жиры (0,5-1,5 %) и практически отсутствуют витамины. Содержание азота, фосфора и калия в сухом веществе соломы составляет в среднем 0,5, 0,25 и 0,8 % соответственно. В золе соломы пшеницы до 80 % приходится на кремний, а остальные 20 % – в основном на натрий и калий [2]. Компонентный состав соломы пшеницы может варьировать в широких пределах в зависимости от состава почвы, критических условий, времени уборки урожая и ее сортности (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Компонентный состав соломы пшеницы [3, 4]

Страна	Состав, % а.с.м.			
	Целлюлоза	Гемицеллюлоза	Лигнин	Зола
США	48,6	27,7	8,2	6,7
Испания	37,6	24,7	17,4	4,8
Нидерланды	36,3	21,1	25,5	6,7
Корея	37,6	24,7	19,6	2,5

Химический состав частей соломы значительно различается. Стебли содержат в основном целлюлозу и меньше золы, чем листья. Листья, представляющие около одной трети всей массы растения (таблица 1.2), содержат больше мине-

ральных веществ, а узлы – больше лигнина [1, 5].

Таблица 1.2 – Морфологический состав соломы злаков [6]

Наименование культуры	Состав, % масс.		
	Стебель	Лист с узлом	Ости
Пшеница	57,8-73,1	18,1-30,0	1,0-10,2
Рожь	65,5-72,5	13,4-29,1	5,1-14,1
Рис	32,4-55,7	39,0-49,5	4,4-5,5

Целлюлоза является нерастворимым в воде монополисахаридом, состоит из звеньев глюкозы, соединенных между собой  $\beta$ -1,4-гликозидными связями [7]. Отдельные цепочки целлюлозы удерживаются вместе с помощью сильных водородных связей и сил Ван-Дер-Ваальса, которые делают целлюлозу высококристаллическим полимером [8] (рисунок 1.1). Вследствие этого она более устойчива к деполимеризации, чем гемицеллюлоза и лигнин. Доля кристаллической целлюлозы в пшеничной соломе составляет лишь 40 % [9], поэтому она легче гидролизуется по сравнению с целлюлозой древесины, степень кристалличности которой – 70-90 % [10]. Глюкоза, полученная путем кислотного или ферментативного гидролиза, широко используется в биохимической и химической промышленности.

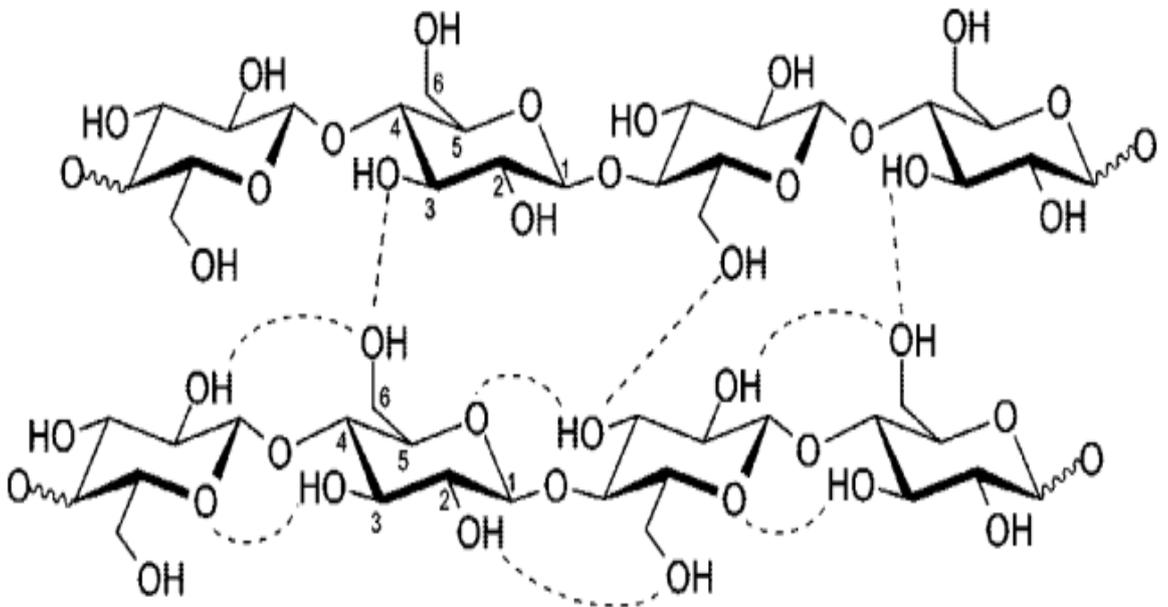


Рисунок 1.1 – Структурный фрагмент макромолекулы целлюлозы [11]

В лигноцеллюлозном сырье целлюлозные микрофибриллы образуют в клеточной стенке каркас, который окружен лигногемицеллюлозной матрицей, состо-

ящей из аморфных частей лигнина и гемицеллюлоз, тесно связанных между собой [12] (рисунок 1.2). Эти основные компоненты за счет многочисленных меж- и внутримолекулярных водородных и ковалентных связей делают структуру лигноцеллюлозной биомассы чрезвычайно сложной и в значительной степени затрудняют разделение структурных компонентов и выделение их в чистом виде. Предполагают, что существуют три основных типа ковалентных связей лигнина с полисахаридами: сложноэфирная, простая эфирная и фенилгликозидная связь [13].

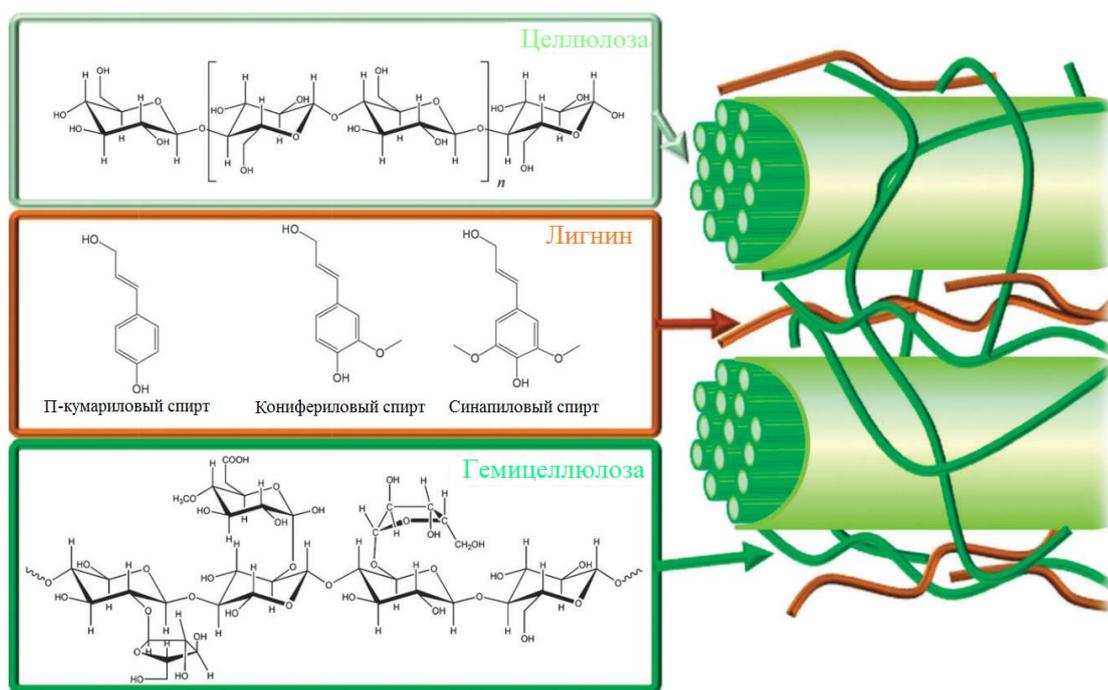


Рисунок 1.2 – Пространственное расположение основных компонентов лигноцеллюлозного сырья [14]

В противоположность линейному гомополисахариду – целлюлозе, макромолекулы гемицеллюлоз представляют собой разветвленные гетерополисахариды, состоящие из многих различных сахарных мономеров, таких как: D-ксилоза, L-арабиноза, D-манноза, D-глюкоза, D-галактоза, L-рамноза, 4-O-метил-D-глюкуроновая кислота, D-глюкуроновая кислота и D-галактуроновая кислота [15]. Разветвленное строение гемицеллюлоз и наличие ацетильных групп препятствуют их кристаллизации, поэтому они являются аморфными нерастворимыми в воде полимерами. Кроме того, углеводные звенья гемицеллюлоз расположены свободно, поэтому гемицеллюлозы легче гидролизовать, чем целлюлозу. В зависимости от химического состава растений массовая доля гемицеллюлоз варьируется от 20

до 30 %, но может достигать и до 40 %. Установлено, что в хвойных породах содержание гемицеллюлоз в 1,5–2 раза меньше, чем в лиственных.

Гемицеллюлозы соломы пшеницы состоят из галактана, маннана, арабинана и ксилана с содержанием 0,7, 0,2, 2,3 и 17,0 % от массы сухих веществ соответственно [6,16]. Арабиноксилан гемицеллюлоз пшеничной соломы содержит 70-90 % ксилозы и 10-30 % арабинозы. Примесью с содержанием менее 0,6 % являются маннозы, галактозы и глюкозы [3,17] (рисунок 1.3). Гемицеллюлозы связаны с лигнином связями, включающими простые эфирные или сложно-эфирные связи феруловой или *n*-кумаровой кислот, соединенных в основном с арабинаном. Около 1 % лигнина пшеничной соломы связано эфирными связями с уроновыми кислотами.

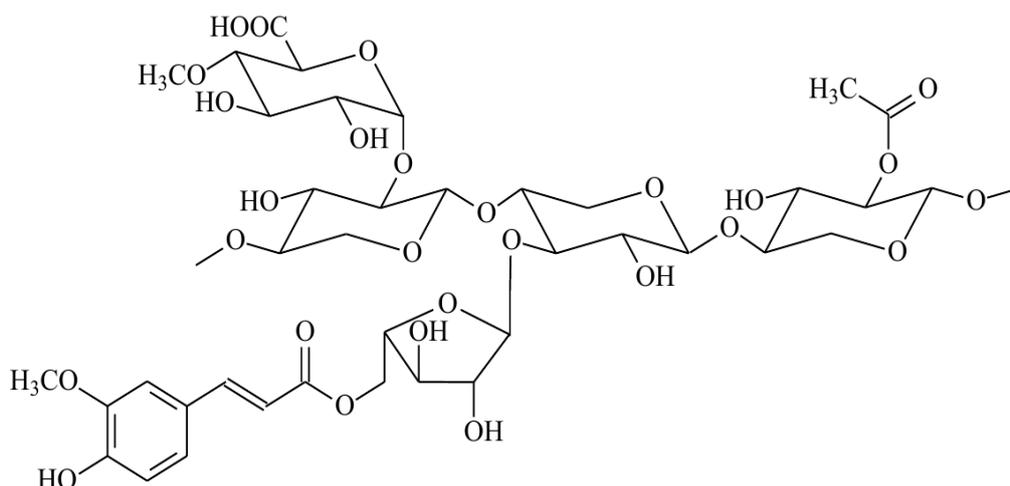


Рисунок 1.3 – Фрагмент арабиноксилана

Лигнин представляет собой смесь сетчатых полимеров родственного строения ароматической природы, макромолекулы которых построены из мономерных звеньев – фенилпропановых структурных единиц. Лигнин труднее гидролизуется, чем полисахариды [18]. Наличие его в лигноцеллюлозе является основным препятствием для ферментативного гидролиза целлюлозы, а продукты разложения лигнина содержат фенольные соединения, которые также ингибируют ферментацию [19].

Лигнин в отличие от полисахаридов – полифункциональный полимер, который в своем составе содержит функциональные группы: метоксильные, гидроксильные (фенольные и алифатические), карбонильные (альдегидные и кетонные),

карбокисильные, а также двойные связи. Их содержание в свободном лигнине варьируется в зависимости от способа выделения.

Содержание лигнина в соломе злаков (12-30 %) сопоставимо с лиственной древесиной (19-24 %), но есть различия в их составе [20]. Лигнины соломы злаковых культур содержат структурные единицы всех трех основных типов: гваяцильного (G), сингильного (S) и *n*-кумарового (H), образующих трехмерную организацию, с преобладающим содержанием единиц H-типа, что говорит о существенном отличии их химической структуры от лигнинов GS- и G-типов древесины лиственных и хвойных пород. Наличие лигнина в растительных тканях дополнительно увеличивает жесткость и прочность лигноцеллюлозной матрицы. Гидрофобный аморфный лигнин отвечает за химическую и биологическую стойкость растений, в частности, за защиту от воды и патогенных инфекций.

Макромолекулы лигнина соломы состоят из повторяющихся звеньев, состоящих из пары конифениловых остатков, содержащих промежуточное пятичленное фуран-подобное кольцо за счет простой эфирной связи между ними (рисунок 1.4). Гваяцильный фрагмент – связующее звено между лигнином и гемицеллюлозами – является основным компонентом лигнина.

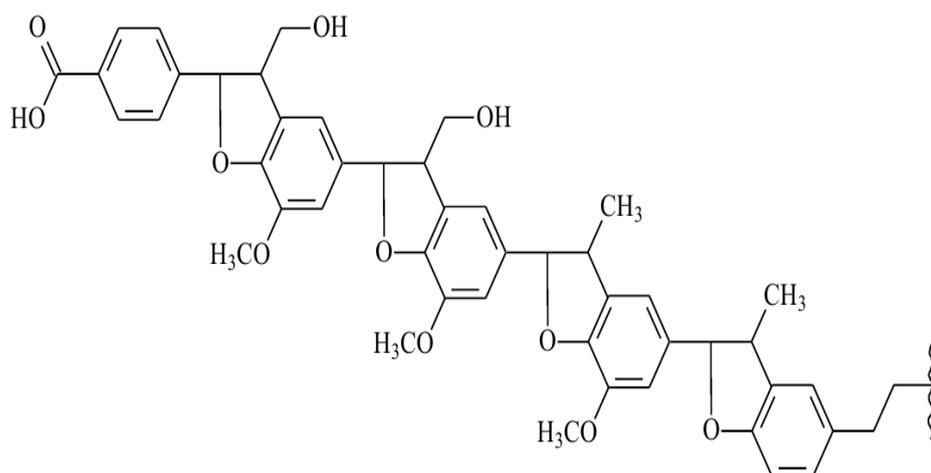


Рисунок 1.4 – Фрагмент лигнина пшеничной соломы [21]

Пектиновые вещества соломы с содержанием около 5 % влияют на ее пористость и буферную емкость [22]. Жиро-восковой слой, представленный в основном жирными кислотами, спиртами, стеринами и алканами (около 1 % а.с.м.), легко экстрагируется неполярными растворителями [23]. По сравнению с древесиной,

зольность соломы злаков гораздо выше и сильно зависит от характера почвы и агротехники [24].

## 1.2 Методы обработки лигноцеллюлозного сырья

Наличие поперечных сшивок между полисахаридами и лигнином, образованных с помощью эфирных и водородных связей, делает лигноцеллюлозу устойчивой к деградации и осахариванию. Несмотря на интенсивные исследования в области использования лигноцеллюлозного сырья для производства биотоплива, основной задачей биохимического превращения лигноцеллюлозы в биоэтанол остаётся разработка эффективного метода преодоления природной стойкости матрицы из трех полимеров (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина). Преобразование природного лигноуглеводного комплекса до состояния, доступного для ферментативного гидролиза, возможно в результате предварительной обработки (рисунок 1.5) [25].

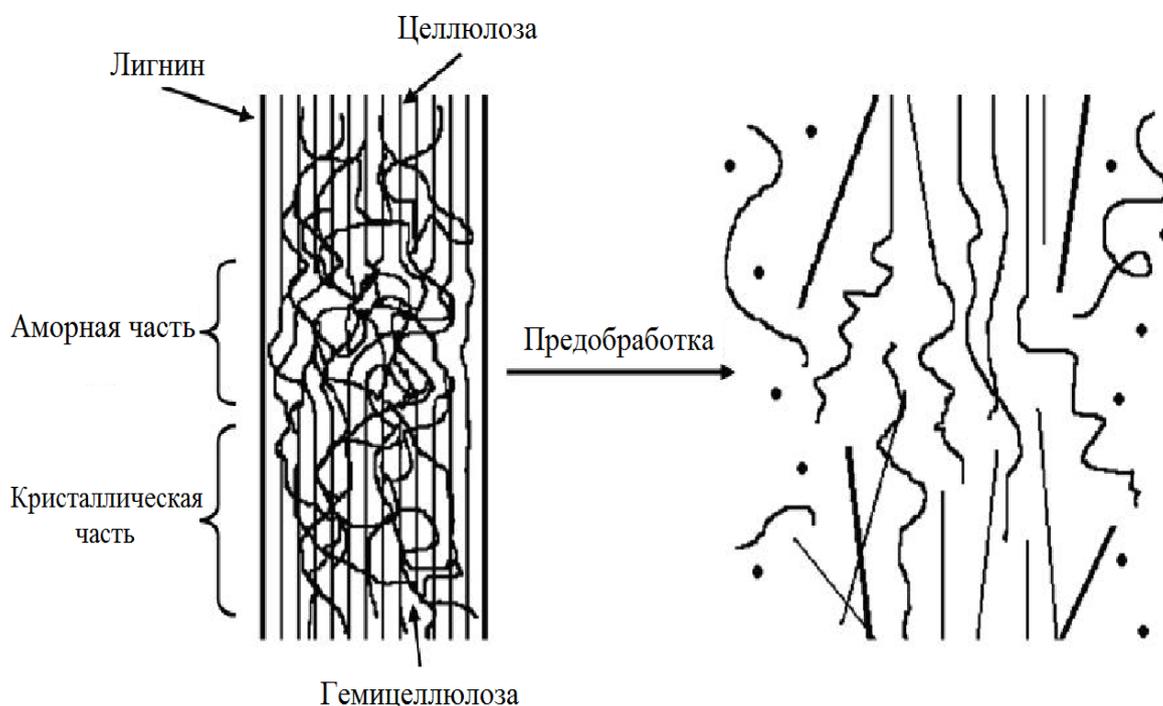


Рисунок 1.5 – Эффект предварительной обработки лигноцеллюлозы [26]

Методы предварительной обработки могут привести к разрушению морфологической структуры лигноцеллюлозы, что позволит преобразовать её в состояние более подходящее для брожения. Эти методы условно подразделяют на сле-

дующие группы: физические, физико-химические, химические и биологические [27]. Выбор оптимального метода предварительной обработки во многом зависит от цели этой операции, ее экономической оценки и воздействия на окружающую среду.

### 1.2.1 Физические методы

Общей целью физических методов является разделение лигноцеллюлозных материалов на мелкие частицы, которые более чувствительны к кислотному или ферментативному гидролизу [28]. Различные типы физических процессов, таких как измельчение, фрезерование (например, в шаровой мельнице, двухвалковой мельнице, молотковой мельнице), ультразвук и облучение (например, гамма-лучами, потоком электронов или микроволнами) могут быть использованы для повышения биодоступности для ферментативного гидролиза или биодоступности лигноцеллюлозных материалов. Энергозатраты при физической обработке биомассы зависят от конечного размера частиц и степени снижения кристалличности лигноцеллюлозного материала. Размер материалов, как правило, уменьшается до 10-30 мм после дробления и до 0,2-2 мм после размалывания [29]. Пшеничная солома требует более высокого удельного расхода энергии, чем стебли кукурузы и проса из-за её гибкости и меньшей хрупкости. Однако после ударного измельчения соломенные частицы пшеницы становятся более подходящими для биообработки [30]. Так, измельчение соломы пшеницы в шаровой мельнице в течение 2 ч позволяет увеличить степень ферментативного гидролиза до 61,1 %, что почти в 3,5 раза превышает значения для необработанного образца [31]. Максимальная степень ферментативного гидролиза соломы пшеницы может достигать 80 % после измельчения в течение 14 ч [31].

К физическим методам предобработки лигноцеллюлозной биомассы относится также обработка ультразвуком [32]. Её эффективность для этой цели подтверждена рядом опубликованных исследований [33, 34]. Физико-химические эффекты ультразвука изменяют морфологию частиц лигноцеллюлозной биомас-

сы, взвешенных в жидкости [35]. Эффекты ультразвука являются следствием кавитационного явления – формирования, роста и распада газообразных микропузырьков в жидкой фазе [36]. Кавитация вызывает значительное разрушение биомассы в суспензии. Эффективность обработки зависит от целого ряда факторов. Интенсивность кавитации и активный кавитационный объем внутри перерабатывающего контейнера – два важных фактора. Они, в свою очередь, зависят от продолжительности и температуры обработки, частоты и мощности ультразвука, эффективности ультразвукового преобразователя, свойств суспензии и биомассы. Разрушение кавитационных пузырьков вызывает быстрый рост температуры и давления, которые могут подняться до 727 °С и 10 МПа соответственно [37]. Энергия ультразвука в конечном счете рассеивается в виде тепла в суспензии. Таким образом, температура суспензии растет обычно в неконтролируемых условиях. Чрезмерное повышение температуры может отрицательно повлиять на определенные биологические процессы. Насколько поднимается температура в данных условиях обработки, конечно, зависит от скорости ввода энергии ультразвука на единицу массы жидкости [38]. При мощности ультразвука 8 Вт в отсутствие контроля, температура поднимается до 60 °С в течение 30 сек [39]. Аналогичный процесс демонстрируется на рисунке 1.6.

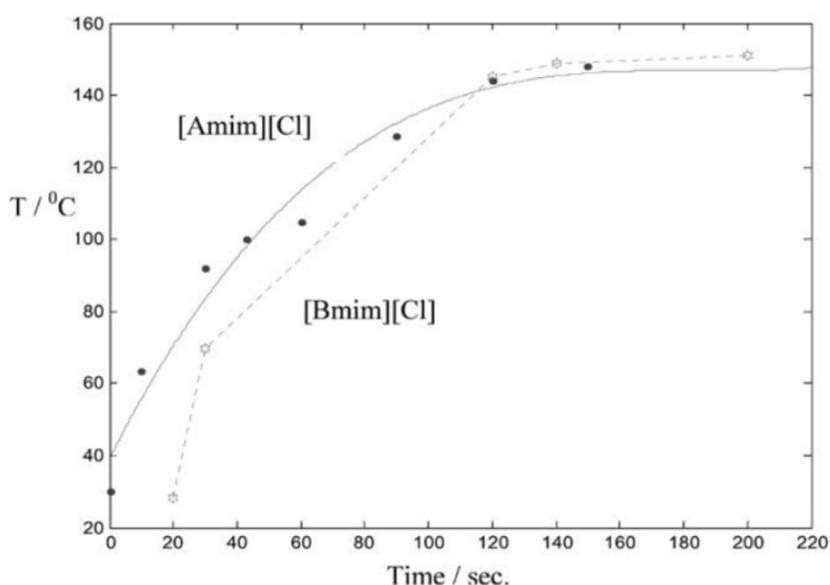


Рисунок 1.6 – Рост температуры во флаконе, содержащем целлюлозу в [AMIM][Cl] и [BMIM][Cl] при облучении ультразвуком мощностью 10 Вт [32]

Размер частиц биомассы может уменьшиться при воздействии ультразвука высокой мощности [40]. Ультразвук высокой интенсивности также увеличивает площадь поверхности твердой биомассы из-за кавитационной эрозии [41].

Ультразвук применяют также для разрушения (гомолиза) лигнин-углеводных связей, чтобы высвободить лигнин и гемицеллюлозы [42]. Исследование полученных с помощью ультразвуковой экстракции фракций гемицеллюлозы из жмыха сахарного тростника позволяет утверждать, что ультразвук способствует разрушению эфирных связей между лигнином и гемицеллюлозой, тем самым повышая ее способность к экстракции [43]. В то же время сообщается [44], что ультразвук не вызывает изменения химического состава лигноцеллюлозной биомассы.

Авторы работы [45] показали, что выход гемицеллюлозы соломы пшеницы при обработке ультразвуком мощностью 100 Вт с использованием 0,5 М NaOH в 60 %-м метаноле в течение 35 мин увеличивается на 9,2 % по сравнению с экспериментом, выполненным без ультразвука. Гемицеллюлозы, выделенные с помощью ультразвуковой обработки, показали немного более низкую молекулярную массу по сравнению с гемицеллюлозами, полученными без ультразвукового облучения. При этом также не обнаружено существенных различий в характеристиках основной структуры между гемицеллюлозными препаратами, выделенными без применения ультразвука.

Увеличение продолжительности обработки ультразвуком повышает делигнификацию биомассы и выход из нее сахара, но до определенного предела [46]. Процесс обработки ультразвуком сильно зависит от уровня мощности ультразвука. Тем не менее, на любом уровне мощности, увеличение продолжительности обработки обычно не улучшает выход сахаров из биомассы [47]. Высокая мощность выгодна для разрушения и фракционирования высокопрочной межмолекулярной сетки водородных связей в целлюлозе. Однако чрезмерная мощность может привести к нежелательной деструкции аморфных областей [48]. При ультразвуковой предобработке мощность ультразвука и время обработки, как правило, обратно пропорциональны [49]. Увеличение мощности ультразвука сокращает

время, необходимое для достижения данной цели обработки. Таким образом, для конкретной биомассы, режим обработки ультразвуком (т.е. уровень мощности и длительность обработки) должен быть оптимизирован, чтобы достигать заранее заданные цели предобработки. Чрезмерное использование ультразвука может сделать процесс неэкономичным, а также может сопровождаться образованием побочных продуктов.

В качестве среды для обработки ультразвуком обычно используют водные растворы, органические растворители и ИЖ. Физико-химические свойства среды (плотность, давление пара, вязкость и поверхностное натяжение) влияют на распространение звуковых волн, кавитационный процесс, явления переноса [50]. Жидкости с высоким давлением паров и высокой вязкостью менее поддаются кавитации. Высокая вязкость ослабляет звуковые волны, поэтому уменьшает зону активной кавитации. Эффект обработки ультразвуком был объяснен улучшенным контактом между растворителем и взвешенными твердыми частицами, а также улучшением массопереноса [45]. В суспензии кавитационная активность усиливается в присутствии твердых частиц, но высокая концентрация твердых частиц неизбежно увеличивает вязкость и затрудняет смешивание, массо- и теплоперенос. Таким образом, концентрация взвешенных веществ должна быть выбрана в качестве компромисса между эффектами усиленной кавитации и снижением явлений транспорта [50]. Размер частиц лигноцеллюлозы также влияет на степень и эффективность ультразвуковой обработки, необходимой для достижения поставленной цели.

Ультразвуковая обработка приводит к уменьшению степени полимеризации целлюлозы и переходу значительной ее части (более 30 %) в наноразмерную форму [51]. Согласно [52], при воздействии ультразвуковой обработки на рисовую солому происходит нарушение структуры лигнина и целлюлозы. Кратковременная обработка соломы пшеницы ультразвуком (5-10 мин) в среде щелочи не приводит к существенной делигнификации по сравнению с обработкой без ультразвука [53]. Похожие результаты были получены для ультразвуковой предварительной обработки соломы пшеницы в органических растворителях. Растворение

лигнина и гемицеллюлозы увеличивается с повышением продолжительности обработки ультразвуком до 25 мин, но дальнейшее продление обработки ультразвуком до 35 мин не дало дополнительного преимущества. Sun и другие [45] обнаружили, что лигнин и гемицеллюлоза были разделены более полно с помощью ультразвука при экстракции пшеничной соломы 0,5 М NaOH в 60 %-м водном метаноле при 60 °С. Обработка ультразвуком привела к выходу 77,3 % лигнина и 40,8 % гемицеллюлозы в течение 20 мин по сравнению с 61,0 % лигнина и 32,2 % гемицеллюлозы при отсутствии ультразвука [45].

Среди других форм физической предобработки применяют облучение целлюлозы  $\gamma$ -лучами, приводящее к расщеплению 1,4-гликозидных связей, деполимеризации целлюлозы, образованию радикалов или накоплению микродефектов в трехмерной структуре, что дает большую площадь поверхности и снижает степень кристалличности [54]. Однако данный метод не только крайне дорог [55], но и представляет огромный риск с точки зрения безопасности для окружающей среды.

Вышеперечисленные физические методы обработки ускоряют гетерогенные реакции с целлюлозосодержащим сырьём в 2-5 раз [10]. Однако потребление энергии, необходимой для физической обработки, выше, чем энергоотдача от лигноцеллюлозы, что делает физические методы экономически нецелесообразными для крупномасштабного применения [56]. Другими недостатками физических методов являются небольшая эффективность и необходимость специального оборудования. Эти методы, если их использовать по отдельности, экономически невыгодны, поэтому они используются в комбинации с химическими методами в целях повышения эффективности процесса.

### **1.2.2 Химические методы**

К этой группе относят методы, связанные с разрушением структуры лигноцеллюлозной биомассы, инициированным химическими реакциями. До сих пор химические методы предобработки имели основную цель – повышение способно-

сти к биологическому разложению целлюлозы путем удаления лигнина и/или гемицеллюлозы, и уменьшения степени полимеризации и кристалличности целлюлозы.

Химическая обработка может быть выполнена концентрированными или разбавленными кислотами. В первом случае биомассу обрабатывают кислотами с высокой концентрацией при низких температурах, что приводит к существенному выходу сахаров. Обработку разбавленными кислотами осуществляют в течение нескольких минут при высоких температурах (120-210 °С). Чаще всего для гидролиза применяют растворы серной кислоты с концентрацией 0,5–1 %, что позволяет повысить выход восстанавливающих сахаров, а также сократить расход гидролизующего агента за счет его рекуперации.

Максимальный выход сахаров (541,2 мг/г) был получен из соломы пшеницы после обработки в следующих условиях: концентрация серной кислоты – 2 %, продолжительность обработки – 90 мин и температура – 121 °С с последующим ферментативным гидролизом полученного твердого продукта [57]. В качестве альтернативных реагентов находят применение органические кислоты, например, малеиновая, фумаровая и др. [3]. Такая обработка с высокой степенью разрушает связующие гликаны, что сопровождается высоким выходом пентоз, которые могут в дальнейшем использоваться для получения ценных продуктов, таких как ксилит, фурфурол, кормовые дрожжи, леулиновая кислота и др. Однако низкая эффективность извлечения лигнина, высокие скорости разложения мономеров гемицеллюлоз, коррозия, образование ингибиторов процесса ферментации, необходимость использования специального коррозионностойкого оборудования и нейтрализации кислоты ограничивают применение этого метода [58].

Щелочная обработка биомассы включает применение щелочных растворов, таких как гидроксид натрия, в т.ч. в сочетании с перекисью водорода, гидроксид кальция или водный раствор аммиака для удаления лигнина и части гемицеллюлозы, что позволяет повысить доступность ферментов к целлюлозе [59]. Метод считается более подходящим для обработки сельскохозяйственных отходов и травянистых культур, чем для обработки древесины [60]. Кроме того, он более

эффективный в сравнении с кислотной обработкой.

Сочетание щелочи с перекисью – эффективный способ предобработки биомассы. Обработка пшеничной соломы проводилась при комнатной температуре в растворе гидроксида натрия ( $\text{pH}=11-12$ ), содержащем  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в течение 6-24 ч [61] позволила увеличить выход сбраживаемых сахаров до 97 %. Достоинство этого метода состоит в повышении реакционной способности остаточных полисахаридов из-за освобождения от большего количества лигнина. Основные недостатки щелочных методов – потеря гемицеллюлозы и образование ингибиторов ферментативного гидролиза при жестких условиях обработки. Необходимость нейтрализации, сопровождающейся образованием солей, осложняет процесс очистки и приводит к потере сахаров [62].

Органосольветные методы предобработки осуществляют с использованием органических растворителей для удаления лигнина [63]. В качестве растворителей для процесса используют этанол, метанол, ацетон, глицерин, тетрагидрофуриловый спирт, этиленгликоль и т.д. Наиболее популярными растворителями являются относительно дешевые низкомолекулярные спирты. В работе [64] изучено влияние на компоненты соломы пшеницы экстракции этанолом в до- и сверхкритических условиях. Установлено, что повышение температуры, давления и продолжительности обработки приводит к увеличению выхода этанолрастворимых продуктов вследствие деструкции пентозанов и лигнина, а также частично целлюлозы. При температурах выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$  преобладающими являются процессы делигнификации и конденсации продуктов гидролиза. При  $250\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин из соломы было удалено более 50 % лигнина. Полученная при этанолизе солома обладает повышенной реакционной способностью при ферментативном гидролизе.

В результате обработки пшеничной соломы в потоке водного раствора метанола (1:1 об/об, 1 мин, 10 мл/мин) степень конверсии полисахаридов после последующего ферментативного гидролиза составила 90 % [65]. Использование катализаторов повышает эффективность процесса [66]. Возможные катализаторы включают неорганические или органические кислоты [29].

Хотя химические методы позволяют получать побочные продукты в чистых

формах для изготовления биохимикатов высокой стоимости, они остаются дорогостоящими из-за использования высоких температур и давления. К дополнительным недостаткам можно отнести необходимость нейтрализации используемых реагентов и регенерации растворителей [67].

### 1.2.3 Физико-химические методы

К этой группе относятся предобработку водяным паром, горячей водой, жидким аммиаком (AFEX) и т.д. [68].

Среди всех физико-химических процессов предобработки биомасс особое внимание уделяется автогидролизу, осуществляемому с использованием воды в суб- или сверхкритических условиях. Установлено [69], что основными направлениями химических превращений компонентов соломы пшеницы в условиях субкритического автогидролиза в интервале температур 150-350 °С являются: гидролиз полисахаридов, деполимеризация лигнина, термическое разложение, дегидратация и конденсация жидких продуктов. В интервале 150-270 °С доминирующим процессом является гидролиз полисахаридов с образованием олиго- и моносахаридов. В этих условиях в состав жидких продуктов переходит более 50 % лигнина соломы. После окисления соломы перекисью водорода степень делигнификации ее при автогидролизе возрастает до 70 %.

Разновидностью автогидролиза является процесс взрывного автогидролиза. При этом биомассу выдерживают с водяным паром при температуре в интервале 160-240 °С под давлением в течение определенного периода времени от нескольких секунд до нескольких минут [70], а затем резко сбрасывают давление. Это вызывает деградацию основных компонентов биомассы и увеличивает гидролитическую способность целлюлозы. Взрывной автогидролиз подходит как для сельскохозяйственных остатков, как и для лиственных пород. К недостаткам метода можно отнести неполное разрушение гемицеллюлоз и лигнина [71]. Кроме того, при повышенных температурах возможно образование фурфурола и 5-оксиметилфурфурола, которые ингибируют рост микроорганизмов при ферментации.

Повышенное внимание получило использование сверхкритического диоксида углерода для удаления лигнина и разрушения лигноцеллюлозного комплекса при сбросе давления. В результате нарушается структура целлюлозы и гемицеллюлозы с увеличением площади доступной поверхности. Выявлено, что чем выше давление диоксида углерода, тем больше выход глюкозы при ферментативном гидролизе [72]. Повышение степени делигнификации осуществляется путем добавления соразтворителей, например, водных растворов этанола или уксусной кислоты [73]. К сожалению, использование высоких температур и давления делает этот процесс дорогостоящим.

Жидкий безводный аммиак также использован для предобработки биомассы при температуре 60-100 °С и высоком давлении. После обработки давление сбрасывают с последующим испарением аммиака. Эффект предварительной обработки включает физическое разрушение и набухание волокон, частичную декристаллизацию целлюлозы и разрушение лигнин-углеводных связей [57]. Обработка более эффективна для сельскохозяйственных остатков, чем для древесины.

Озонолиз – предварительная обработка лигноцеллюлозного материала с использованием озона в качестве окислителя для облегчения удаления лигнина. Обработку желательно проводить в мягких условиях (при комнатной температуре), так как при этом она не сопровождается образованием ингибиторов ферментации [60]. Обработка озоном эффективна при утилизации сельскохозяйственных остатков. Существенным недостатком является высокая стоимость озона.

Недостатками физико-химических методов обработки являются относительно низкие выходы сахаров, жесткие условия и высокие энергозатраты.

#### **1.2.4 Биологические методы**

Биологические методы основаны на использовании лигнолитических микроорганизмов, способных разрушать лигнин и гемицеллюлозы, практически не затрагивая целлюлозу. Для этой цели были исследованы грибы коричневой и белой гнили. Установлено, что грибы белой гнили являются наиболее перспективным базидиомицетом для биообработки лигноцеллюлозы [74]. Согласно [75],

предварительная обработка соломы пшеницы культурами *Poria subvermispora* и *Irpex lacteus* в течение 21 дня позволила повысить степень последующей ферментативной конверсии сырья до 69 и 66 % соответственно. Сравнительное исследование предварительной обработки пшеничной и рисовой соломы культурами *Aspergillusniger*, *A. awamori*, *Trichoderma reesei*, *Phenerochaete chrysosporium* и *Pleurotus sajorcaju* показало наилучшие результаты при обработке грибами *Aspergillusniger*, *A. Awamori* [76].

Преимущества биологической обработки включают низкие энергетические затраты, мягкие условия проведения, низкое воздействие на окружающую среду и отсутствие химических реагентов [77]. Однако скорость биологического процесса, как правило, очень низка, поэтому требуется длительное время обработки и тщательное соблюдение условий роста грибов [29].

Учитывая вышесказанное, можно сделать вывод, что используемые и предложенные методы предобработки лигноцеллюлозного сырья оказались малоэффективными, неэкологичными и дорогостоящими. Требовалась разработка новых методов предподготовки сырья, лишенных отмеченных недостатков. Возможным решением данной проблемы является использование в качестве растворителя ИЖ. Такой подход имеет ряд преимуществ перед обычными методами. Для ионных жидкостей характерны низкие температуры плавления, высокая химическая и термическая стабильность, негорючесть и низкое давление паров, что дает возможность проводить с достаточно высокой эффективностью обработку лигноцеллюлозного сырья при атмосферном давлении и относительно низкой температуре [78, 79]. Немаловажное значение имеет возможность регенерации ИЖ после ее использования.

### **1.3 Состав и свойства ионных жидкостей**

ИЖ представляют собой класс органических солей с температурой плавления ниже некоторой условной величины, обычно принимаемой равной 100 °С [11, 80]. Особый интерес вызывают ИЖ с температурой плавления ниже комнатной тем-

пературы, так как они очень удобны для применения в качестве растворителей [81]. ИЖ имеют уникальный набор физико-химических свойств, которые делают их пригодными в различных аспектах, где обычные органические растворители недостаточно эффективны.

Физические и химические свойства ИЖ, такие как растворяющая способность, плотность, показатель преломления, температура плавления, термическая стабильность и вязкость, можно регулировать в соответствии с требованиями технологии или эксперимента, подбирая соответствующие катионы и анионы [11].

ИЖ называют зелеными растворителями, которые могут быть потенциальными заменителями традиционных легковоспламеняющихся и летучих растворителей по нескольким причинам. Во-первых, они обладают незначительным давлением паров и, следовательно, не испаряются в окружающую среду [78]. Во-вторых, они показывают высокую растворяющую способность для целого ряда неорганических и органических соединений [79]. В-третьих, некоторые из них не смешиваются с органическими растворителями и, следовательно, они обеспечивают полярный вариант с неводной природой для двухфазных систем. Наконец, ИЖ могут быть регенерированы с сохранением эффективности.

Химические реакции в среде ИЖ протекают при значительно более низких температурах и давлениях, чем при использовании органических растворителей, что приводит к более низким затратам энергии и основного оборудования. Ионные жидкости могут действовать и как катализаторы, и как растворители. Во многих системах продукты реакции могут быть отделены экстракцией вместо энергоемкой и дорогостоящей дистилляции.

#### **1.4 Обработка лигноцеллюлозного сырья в среде ионной жидкости**

Первое упоминание о растворении целлюлозы в ИЖ было сделано в 1934 году, когда был запатентован способ получения раствора целлюлозы в хлориде N-этилпиридиния в присутствии азотосодержащих оснований. На сегодняшний день наиболее предпочтительным типом для предобработки лигноцеллюлозной

биомассы является ИЖ на основе катиона имидазолия. Среди них большой интерес представляют ИЖ, содержащие катионы 1-этил-3-метилимидазолия, 1-аллил-3-метилимидазолия и 1-бутил-3-метилимидазолия. Несмотря на выполненные исследования по использованию ИЖ для обработки лигноцеллюлозной биомассы, механизм процесса еще слабо изучен [82].

Целлюлоза является наиболее исследованным компонентом лигноцеллюлозной биомассы для растворения в ИЖ. Распад целлюлозы является предметом спорных дебатов, поскольку различные исследователи утверждали разные теории в зависимости от экспериментальных или симуляционных исследований [83]. Однако большинство экспериментальных исследований показало, что растворение биомассы в ИЖ объясняется нарушением обширных внутри- и межмолекулярных водородных связей между молекулярными цепями целлюлозы за счет образования новых водородных связей между целлюлозой с ионами ИЖ [84, 85].

Сначала происходит растворение аморфной области, за которой следует взаимодействие между ИЖ и кристаллической частью целлюлозы. Затем ИЖ проникает в целлюлозную структуру капилляров и междоузлий, вызывая дальнейшее ее растворение.

Youngs и соавторы подтвердили образование водородной связи между анионом ИЖ и ОН-группами целлюлозы посредством молекулярнодинамического моделирования [86]. Авторы работы [87] использовали функциональную теорию плотности (*Density Functional Theory*) для оценки механизма взаимодействия целлюлозы в [EMIM][OAc] и предсказали более сильное взаимодействие между ИЖ и целлюлозой, чем между макромолекулами целлюлозы. Было показано [88], что ИЖ, содержащие анионы ([OAc] и [Cl]), обладают высокой растворяющей способностью по отношению к целлюлозе.

Ряд исследователей предполагают, что катионы ИЖ и атомы кислорода гидроксильных групп целлюлозы также образуют водородные связи [89]. В работе [90] обнаружили исчезновение в ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектре сигнала атома углерода  $\text{C}_1$ -глюкозы после растворения целлюлозы в [EMIM][OAc], что может быть обусловлено образованием ковалентной связи между атомом углерода  $\text{C}_1$  и атомом

C<sub>2</sub>-имидазолиевого кольца. Эти наблюдения были поддержаны авторами работы [91], когда они экспериментально подтвердили, что атом углерода C<sub>2</sub> катиона ИЖ может образовывать ковалентные связи с восстановительным концом целлюлозы.

Основываясь на результатах перечисленных работ, можно сделать заключение, что катион ИЖ также играет важную роль в растворении целлюлозной биомассы. Обнаружено, что малые катионы более эффективны для растворения целлюлозы. По мере увеличения размера катиона его способность образовывать водородные связи уменьшается из-за стерических затруднений [92]. Недавно Lu и другие [88] также показали, что большой размер катионов препятствует образованию водородных связей между анионом и гидроксильной группой целлюлозы, что снижает растворимость целлюлозы.

На способность растворения целлюлозы в ИЖ, кроме размера катиона, влияет длина алкильной боковой цепи на имидазолиевом кольце. В работе [93] выявлено, что алкильные цепи, имеющие менее шести атомов углерода с нечетным числом атомов углерода, более эффективны для растворения целлюлозы, чем с четным числом. Положительный эффект оказывает увеличение длины алкильной цепи от C<sub>2</sub> до C<sub>4</sub>, тогда как увеличение от C<sub>6</sub> до C<sub>8</sub> имеет обратный эффект [94]. Увеличение длины алкильной цепи в катионе диалкилимидазолия повышает вязкость ИЖ, и, как следствие, уменьшает эффективную концентрацию аниона, снижая растворимость целлюлозы [84, 95] и лигнина [96].

Природа функциональных групп в катионе также имеет значение для растворения целлюлозы. Наличие гидроксильной группы уменьшает растворимость целлюлозы, поскольку она конкурирует с ОН-группами целлюлозы за образование водородных связей с анионом [97]. Кратная связь аллильной группы индуцирует сильную полярность, которая необходима для создания поляризационного контакта с молекулами целлюлозы для растворения [98]. Подобно аллильной группе, цианогруппа также способствует повышению растворяющей способности ИЖ из-за незначительного размера и π-электронодонорных свойств [99].

Имеются сведения, что на растворимость целлюлозы оказывают влияние вязкость, температура плавления и основность ИЖ [97]. Установлено, что ИЖ,

обладающие высокой основностью водородных связей, характеризуются повышенной эффективностью в разрушении водородных связей и, тем самым, обеспечивают увеличение реакционной способности целлюлозы в условиях ферментативного гидролиза. Fukaya и сотрудники [100] изучали растворение микрокристаллической целлюлозы в температурном интервале 25-100 °С с использованием ИЖ на основе фосфатов, поскольку они имеют высокую основность и низкую вязкость. Они показали, что необходимая температура для растворения 10 % микрокристаллической целлюлозы при перемешивании в течение 30 мин в [EMIM][MePO<sub>3</sub>H], [EMIM][Me<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>] и [EMIM][(MeO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>] была 45, 55 и 65 °С соответственно.

Наряду с полисахаридами лигнин также может быть растворен в ИЖ [86]. В работе [101] определено, что при 25 °С в ацетате 1-бутил-3-метилимидазолия растворяется до 12 % диоксанлигнина древесины ели.

Установлено, что чем ниже температура плавления ИЖ, тем выше растворимость лигноцеллюлозной биомассы [102]. Согласно литературным данным, растворение целлюлозы в ИЖ, как правило, осуществляют в температурном диапазоне 40-160 °С. Однако, при этом необходимо учитывать возможность разложения органических катионов и анионов ИЖ [103].

Лигноцеллюлозные биомассы в контакте с ИЖ повышают вязкость, что ограничивает массоперенос и приводит к уменьшению эффективности растворения [104]. Кроме того, низковязкие аналоги формиатных, ацетатных и фосфатных ИЖ имеют более высокие скорости растворения целлюлозы, чем ИЖ с более высокой вязкостью.

Вязкость ИЖ зависит от природы составляющих ее ионов. В большей степени это выражено для анионов. Так, замена аниона хлора в [BMIM][Cl] на [OAc] приводит к снижению вязкости в 5 раз, в то время как замена катиона на [EMIM] – лишь в 2 раза [105].

Исходя из того, что целлюлоза может быть растворена в ИЖ и легко выделена из раствора, был предложен метод фракционирования лигноцеллюлозных материалов. Осаждение растворенной целлюлозы из ИЖ с различной эффектив-

ностью можно осуществить путем добавления антирастворителей: вода, NaOH, этанол, ацетон и т.д. [84, 97]. Хотя NaOH уступает в отношении выхода осажденной целлюлозы по сравнению с другими антирастворителями, он является более селективным. Его использование после обработки рисовой соломы при 90 °С в течение 24 ч в [Ch][Lys] обеспечивает степень чистоты углеводных фракций регенерированного материала до 78,1 % [106].

Растворяющая способность ИЖ зависит от природы биомассы, условий обработки (температура, продолжительность, отношение биомассы/ИЖ) и наличия примесей [107]. ИЖ гигроскопичны и поглощают значительные количества влаги при контакте с воздухом. Использование невысушенной ИЖ может повлиять на растворимость целлюлозы, поэтому для достижения оптимального растворения необходимо предварительное обезвоживание ИЖ [88]. Присутствие воды в ИЖ существенно влияет на ее физико-химические свойства, стабильность, растворяющую способность и работу катализаторов, растворенных в ИЖ [84]. В эксперименте, проведенном авторами работы [84], установлено, что при содержании воды в ИЖ более 1 % масс., целлюлоза в ней практически не растворяется, и процесс растворения требует полного удаления воды из растворителя. Обычно для этого используют сушку ИЖ в вакууме при 60 °С в течение 12 ч.

Массовое соотношение биомассы и ИЖ зависит от многих факторов, которые наряду с вышеперечисленными, определяющими растворяющую способность ИЖ, включают степень дисперсности биомассы, температуру обработки, скорость перемешивания и др. Поэтому обычно берут существенный избыток ИЖ, что обеспечивает также хорошее перемешивание частиц биомассы [108].

Увеличение температуры обработки сопровождается уменьшением вязкости ИЖ, что способствует повышению скорости массопереноса и, как следствие, растворения целлюлозы [109]. Fendt и другие [104] показали, что вязкость некоторых ИЖ снижалась почти в 4-5 раз, когда температура поднималась от 80 до 120 °С. Некоторые авторы считают, что повышение температуры обработки не только снижает вязкость ИЖ, но и дестабилизирует водородные связи целлюлозы, ускоряя ее растворение [110]. Соответственно, при относительно низкой темпера-

туре для растворения биомассы требуется более длительное время контакта [111]. Wang и другие отметили, что древесная щепа набухает в [AMIM][Cl] при температуре 70 °С, а ее растворение начинается с температуры 100 °С [112]. При увеличении температуры до 120 °С в течение 10 мин волокнистая структура исчезла, что привело к получению раствора темного цвета. Через 30 мин при той же температуре существенных изменений не наблюдалось.

С повышением температуры обработки выход фракций полисахаридов уменьшается [112, 113]. В то же время повышение температуры способствует увеличению выхода сахаров после ферментализации регенерированных полисахаридов. Например, выход сахаров ферментализации сахарного тростника, обработанного в среде [EMIM][OAc] при 160 °С в течение 3 ч, оказался в 12 раз выше, чем для обработанного при 110 °С [114].

При высокой температуре обработки лигнин подвергается реакциям самоконденсации, что приводит к осаждению высокомолекулярных соединений. Если температура достаточно высокая, конденсированный лигнин начинает разлагаться и, следовательно, растворяться [115]. Процесс делигнификации багассы в среде [EMIM][ABS] был наиболее эффективен при температурах от 170 до 190 °С [116]. Аналогичная тенденция наблюдалась и при обработке древесной муки и соломы тритикале в среде [EMIM][OAc] [117].

Длительное время контакта облегчает извлечение лигнина из биомассы [106]. Lee и сотрудники показали, что выход фракции лигнина повышается от 42 до 86 % с увеличением продолжительности обработки древесной муки в [EMIM][OAc] при 90 °С с 5 до 70 ч. Содержание лигнина во фракциях целлюлозы и гемицеллюлозы составило 13,0 и 3,2 % соответственно [118]. Аналогичные результаты были получены при обработке в этих условиях соломы тритикале [117].

В связи с тем, что при высоких температурах интенсивно протекают процессы деградации целлюлозы, рекомендуется короткое время для обработки биомассы.

При подборе условий обработки в ИЖ желательно учитывать тип биомассы. Травяная биомасса легче растворяется, чем в аналогичных условиях – древесная (в

частности, древесина хвойных пород). Li с авторами [119] показал, что при 100 °С переход в раствор [EMIM][OAc] 5 % массы образца сахарного тростника (размером менее 0,25 мм) происходит гораздо быстрее (15-16 ч), чем сосны (46 ч), даже несмотря на меньшие размеры частиц последней (<0,125 мм).

С целью улучшения растворения целлюлозы в ИЖ и сокращения времени обработки при низких температурах можно использовать в качестве соразтворителя ДМСО [98].

Исследования последних лет показали, что ИЖ, содержащие в качестве анионов сильные акцепторы водорода, такие как [BMIM][Cl], являются эффективными растворителями, особенно в сочетании с микроволновым нагревом. В то время как другие ИЖ, содержащие большие координационные анионы [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> и [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> не выгодны в качестве растворителя для целлюлозы [84]. Превосходство [BMIM][Cl] в разрушении обширной сетки внутри- и межмолекулярных водородных связей в целлюлозе можно объяснить высокой концентрацией и высокой активностью аниона хлора. Благодаря маленькому размеру аниона, образование водородных связей с гидроксильными группами целлюлозы происходит легче за счет снижения пространственного затруднения. Авторы работы [84] сообщили, что большие количества целлюлозы могут быть растворены с помощью [BMIM][Cl] в течение относительно короткого времени. На процесс растворения положительно влияет температура обработки. При сравнительном анализе эффективности растворения древесины ели обыкновенной (*Picea abies*) в [BMIM][Cl] и [BMIM][OAc] установили, что последний обладает лучшей растворяющей способностью по отношению к древесине при температурах 80–135 °С [120], возможно вследствие меньшей вязкости. При больших температурах более эффективным растворителем является [BMIM][Cl].

Некоторые исследования свидетельствуют о влиянии ИЖ на структуру регенерированной целлюлозы [18]. Например, фракции целлюлозы, выделенные после растворения в [AMIM][Cl] и [BMIM][Cl], имели более низкую степень кристалличности, чем нативная целлюлоза, что привело к большей доступности полисахаридных цепей и, таким образом, к более эффективному гидролизу [8].

За счет использования предварительной обработки в среде [EMIM][DEP] при 130 °C в течение 30 мин, выход редуцирующих сахаров из соломы пшеницы достиг 54,8 % после ферментолиза в течение 12 ч [121]. Goshadrou и другие [122] исследовали предобработку осинового древесины (*Populus tremula*) при концентрации 5 % биомассы в [EMIM][OAc] при 120 °C в течение 1, 3 и 5 ч. В качестве антирастворителя для осажденного материала использована вода. Выход сахаров после ферментолиза обработанного материала в течение 72 ч был более 95 %, в то время как выход сахаров ферментолиза необработанного материала составил всего 5,3 % [122]. Заметное увеличение выхода сахаров можно объяснить уменьшением степени полимеризации полисахаридов, снижением кристалличности целлюлозы и повышенной реакционной доступностью для ферментолиза.

Микроволновый нагрев был рекомендован для проведения обработки, так как он обеспечивает объемный, а не только поверхностный (как это происходит при тепловом воздействии) нагрев. Swatloski и сотрудники [84] получили только 10 % масс. растворимости пульповой целлюлозы в [BMIM][Cl] при обычном нагревании до 100 °C, в то время как при микроволновом нагревании растворимость повысилась до 25 % масс. Близкий результат по растворимости был получен с помощью ультразвука [32]. Растворимость микрокристаллической целлюлозы в [AMIM][Cl] повысилась до 27 % при обработке ультразвуком 10 Вт в течение 22 мин по сравнению с 14,5 % при обычном нагреве.

Для обработки целлюлозных материалов большой интерес привлекло сочетание ультразвука с ИЖ [123-125]. Повышение растворимости целлюлозы при этом воздействии предполагается за счет повышенного проникновения ИЖ в биомассу и улучшения массообмена под действием ультразвука. Механические и химические эффекты ультразвука, как полагают, ускоряют извлечение органических соединений из растительных материалов из-за нарушения целостности клеточных стенок и повышения массопереноса.

По сравнению с обычным нагревом время растворения значительно уменьшается при использовании ультразвука, например, полное растворение 5 % раствора целлюлозы в [AMIM][Cl] может быть достигнуто через 2 мин при ультразву-

ковой обработке, тогда как при традиционном нагревании требуется более 1 ч [32]. Авторы работы [102] экспериментально обнаружили, что время, необходимое для полного растворения опилок сосны в [EMIM][OAc], можно уменьшить в два раза благодаря ультразвуковой или микроволновой обработке. Liu и соавторы сообщили, что увеличение мощности ультразвука от 20 до 50 Вт и времени облучения от 0 до 20 мин приводит к уменьшению времени растворения целлюлозы из сахарного тростника в [BMIM][Cl] в 1,5 и 3 раза соответственно [126]. ИК-спектры регенерированных образцов целлюлозы, после растворения в [BMIM][Cl] с ультразвуком при максимальной мощности 75 Вт и без него, были одинаковы. Кроме того, установлено, что ультразвук высокой мощности приводит к окислительной деструкции целлюлозы [127].

Наиболее изучено применение комбинации ИЖ и ультразвука при предварительной обработке целлюлозы для повышения эффективности ферментативных реакций [124]. Облучение ультразвуком в ИЖ: [BMIM][Cl], [AMIM][Cl], [EMIM][Cl], [EMIM][DEP] и [EMIM][OAc] при 25 °C в течение 15-120 мин, привело к более высоким выходам сахаров ферментализации целлюлозы кенафа по сравнению с обычной термической предобработкой в ИЖ [123].

Ультразвуковая обработка целлюлозы в ИЖ на основе диметилфосфата алкилимидазолия (таких как [MMIM][DEP]) при 60 °C приводит к частичной деполимеризации целлюлозы [124]. Сочетание обработки ультразвуком в ИЖ рекомендуется проводить при низкой мощности ультразвука и температуре окружающей среды, если главной целью применения ультразвука является улучшение дисперсии и сольватации целлюлозы в ИЖ, а не разрушение кристаллической структуры при высокой интенсивности кавитации.

Согласно литературным данным разработке научных основ процесса обработки лигноцеллюлозной биомассы в среде ИЖ с последующим фракционированием ее на отдельные фракции основных компонентов уделяется незаслуженно мало внимания.

Tan и сотрудники [116] проводили обработку сахарного тростника в [EMIM][ABS] при повышенных температурах с целью делигнификации. После

обработки при 190 °С в течение 2 ч было выделено более 93 % лигнина от его содержания в тростнике. Выделенная при этом фракция ТЦ с выходом 45 % содержала менее 50 % ксилана от его содержания в исходном сырье.

Hamada и сотрудники проводили фракционирование древесины кедра в  $[P_1ME][Lys]$  при 60 °С в течение 12 ч. Было обнаружено, что в этих условиях извлекается 79 % лигнина, а выход целлюлозы и гемицеллюлоз составляет 66,5 и 9,3 % соответственно [128].

При сравнительном исследовании фракционирования сахарного тростника в среде  $[EMIM][OAc]$  и  $[BMIM][MeSO_4]$  установлено, что обработкой тростника при 125 °С в течение 2 ч в среде  $[EMIM][OAc]$  можно удалить 64 % лигнина, из которого 31 % выделяется в отдельной фракции, а в среде  $[BMIM][MeSO_4]$  – около 87 и 67 % соответственно [129]. Показано, что степень делигнификации повышается с увеличением температуры обработки от 100 до 125 °С и продолжительности 1-2 ч для обеих ИЖ.

Обработку пшеничной соломы в среде  $[EMIM][OAc]$  исследовали в интервале 130-170 °С при продолжительности от 0,5 до 5,5 ч и концентрации ИЖ от 0 до 100 %. Максимальный выход (71,4 %) сахаров ферментализации обработанной соломы был получен при 158 °С, концентрации ИЖ 49,5 % и продолжительности 3,6 ч [130].

Обработка щепы из кипариса хиноки в среде  $[EMIM][OAc]$  при 80 °С в течение 1 ч и отношении биомассы/ИЖ 1:10 при использовании смеси вода-ацетон в качестве антирастворителя для осаждения растворенной биомассы не изменила химический состав древесины, но изменила ее структуру и повысила доступную поверхность для ферментов [131]. Содержание целлюлозы в обработанном материале увеличилось до 73,1 % по сравнению с 41,2 % в необработанном, а содержание лигнина уменьшилось с 29,3 до 9,8 %.

Несмотря на увеличение объема зарубежных публикаций, посвященных применению ИЖ для обработки различного растительного сырья, в России этот метод практически не исследован.

Таким образом, применение ИЖ открыло новый метод предварительной

обработки лигноцеллюлозной биомассы. Несмотря на выявленную эффективность предварительной обработки в ИЖ остались еще вопросы, препятствующие ее коммерческому применению [80]. Главным фактором, сдерживающим применение данной технологии в промышленных масштабах, является высокая себестоимость ИЖ, вследствие чего разработка менее дорогостоящих составов для растворения лигноцеллюлозной биомассы представляет собой весьма актуальную задачу.

Снижение затрат на реализацию технологии возможно путем регенерации и повторного использования ИЖ [132]. Наряду с этим, несмотря на чрезвычайно низкое давление паров, которое предотвращает выброс ИЖ в атмосферу, они частично смешиваются с водой и неизбежно попадают в водную среду. Кроме того, ИЖ чувствительны к загрязнению и это может отразиться на их функциональности в промышленных процессах. При промышленном использовании ИЖ смешиваются с другими продуктами, что требует их очистки для повторного применения с учетом экономических и экологических потребностей [133].

В литературе имеются немногочисленные сведения о результатах повторного использования ИЖ и ее очистки от примесей. Как правило, при многократном использовании ИЖ без очистки наблюдается постепенное уменьшение выхода целевых продуктов. Ноу и соавторы [134] выделяли после использования и повторно применяли 50 %-ю смесь [Ch][Lys]-вода без удаления растворенного лигнина в течение трех раз при обработке сахарного тростника при 90 °С в течение 6 ч. Высокие выходы глюкозы (80 %) и ксилозы (84 %) были получены при ферментации сахарного тростника, обработанного на первой ступени. После третьей ступени обработки выход глюкозы и ксилозы снизился до 62,7 и 73,0 % соответственно.

Возможность повторного использования [EMIM][OAc] для обработки кукурузы при 125 °С в течение 1 ч изучалась в работе [113]. Выход фракции лигнина уменьшился с 44 % при первом и до 20 % при десятом использовании. Тем не менее, способность ИЖ разрушать кристалличность целлюлозы кукурузы осталась незатронутой. Не наблюдалось также снижения выходов глюкозы и ксилозы ку-

курузного материала, предварительно обработанного в [EMIM][OAc], рециркулированном после десятого раза использования.

Возможности регенерации и повторному использованию ИЖ после обработки лигноцеллюлозного сырья посвящены работы [116, 135]. Тап и сотрудники проводили регенерацию [EMIM][ABS] после обработки сахарного тростника. После выделения компонентов биомассы раствор, содержащий ИЖ и примеси, нейтрализовали 0,1 М NaOH. Воду отгоняли и остаток сушили при 70 °С в высоком вакууме в течение 12 ч. Затем добавляли ацетонитрил для осаждения солей, которые отделяли фильтрованием. Ацетонитрил удаляли в вакууме и очищенную ИЖ сушили при 70 °С в высоком вакууме. ЯМР <sup>1</sup>H-спектры ИЖ до и после регенерации были идентичны. Выходы ИЖ были достаточно высокими (96,1-99,4 %) [116], что указывает на хороший потенциал для рециркуляции ИЖ. Подобные результаты также наблюдали для [EMIM][OAc] в процессе обработки соломы пшеницы [135].

Для очистки ИЖ применяют различные методы, такие как дистилляция [136], жидкостная экстракция органическими растворителями [137], мембранные процессы [138]. Их недостатками являются высокие издержки, сложность процессов, высокие затраты энергии, времени и проблема перекрестного загрязнения, которая изучена недостаточно. Как правило, гидрофобные ИЖ могут быть очищены от водорастворимых примесей водой. Однако для гидрофильных ИЖ этот метод не применим.

Для удаления загрязняющих веществ из газов и воды широко используется адсорбция, в т.ч. активированным углем. Тем не менее, в литературе отсутствуют сведения об использовании этого метода для очистки ИЖ.

В качестве экологически чистого растворителя для извлечения из ИЖ низкомолекулярных продуктов фракционирования биомассы лигноцеллюлозного сырья и ее регенерации может быть использован диоксид углерода. Сверхкритический CO<sub>2</sub> растворим в ИЖ, а растворимость ИЖ в сверхкритическом CO<sub>2</sub> крайне низка [139]. Растворенное вещество затем может быть отделено от CO<sub>2</sub> путем разгерметизации. Поэтому сверхкритический CO<sub>2</sub> может быть использован для извлечения органических примесей из ИЖ без перекрестного загрязнения.

На основании анализа литературных данных можно заключить, что использование ИЖ в качестве растворителя даст возможность проводить с достаточно высокой эффективностью обработку лигноцеллюлозного сырья при атмосферном давлении и относительно низкой температуре. Немаловажное значение при этом имеет и экологичность метода. Несмотря на это перечень работ по применению ИЖ в химии и химической технологии лигноцеллюлозного сырья крайне ограничен. В значительной степени это относится к отечественным публикациям.

По литературным данным высокой растворяющей способностью обладают ИЖ на основе 3-метилимидазола, содержащие алкильный боковой заместитель в катионе до  $C_4$ . В качестве аниона желательно иметь сильный акцептор водорода, такой как  $[Cl^-]$ . Поэтому в данной работе в качестве ИЖ использован  $[BMIM][Cl]$ . Поскольку большая часть результатов, показывающих эффективность некоторых типов ИЖ, была получена для чистой целлюлозы, то их использование для более сложной комбинации компонентов лигноцеллюлозного сырья нуждается в дополнительных исследованиях.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Подготовка исходных материалов

Для исследования использовали обессмоленную солому пшеницы сорта «Ирень» крупностью менее 0,5 мм. Обессмоливание соломы осуществляли экстракцией этанолом в аппарате Сокслета в течение 12 ч. Перед экспериментом обессмоленную солому и [BMIM][Cl] сушили в вакууме при 40 °С в течение 24 ч.

### 2.2 Обработка соломы пшеницы в среде [BMIM][Cl]

Термообработку соломы в ИЖ проводили в термостатированной ячейке емкостью 50 см<sup>3</sup> при непрерывном перемешивании смеси в интервале температур 100-150 °С и продолжительности от 0,25 до 7 ч. Ультразвуковую обработку выполняли в интервале температур 80-140 °С и продолжительности от 5 до 15 мин с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т при рабочей частоте 44 кГц и мощности 10, 30 и 50 Вт (рисунок 2.1).



*1 – термостатированная ячейка, 2 – излучатель, 3 – термопара,  
4 – реакционная смесь (ИЖ + солома)*

Рисунок 2.1 – Установка для ультразвуковой термообработки соломы пшеницы

Массовое отношение биомассы соломы к ИЖ составляло 1:20. Все эксперименты проводили в трех повторностях.

### 2.3 Фракционирование термообработанной биомассы соломы

После термообработки биомассу соломы фракционировали по разработанной автором схеме (рисунок 2.2). В полученную при термообработке смесь продуктов и ИЖ добавляли  $40 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ Н NaOH}$  для осаждения растворенной в ИЖ целлюлозы. Твердую часть, включающую осажденную целлюлозу и не растворившуюся в ИЖ биомассу соломы, отделяли от надосадочной жидкости (Фильтрат 1) центрифугированием, промывали дистиллированной водой до  $\text{pH} = 6-7$ , а затем обрабатывали  $3 \%$ -м раствором  $\text{NaOH}$  в соотношении  $1:35 \text{ г/см}^3$  при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $45 \text{ мин}$  для удаления осажденных с целлюлозой примесей гемицеллюлозы и лигнина. Затем полученную фракцию ТЦ отделяли от щелочного раствора центрифугированием и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

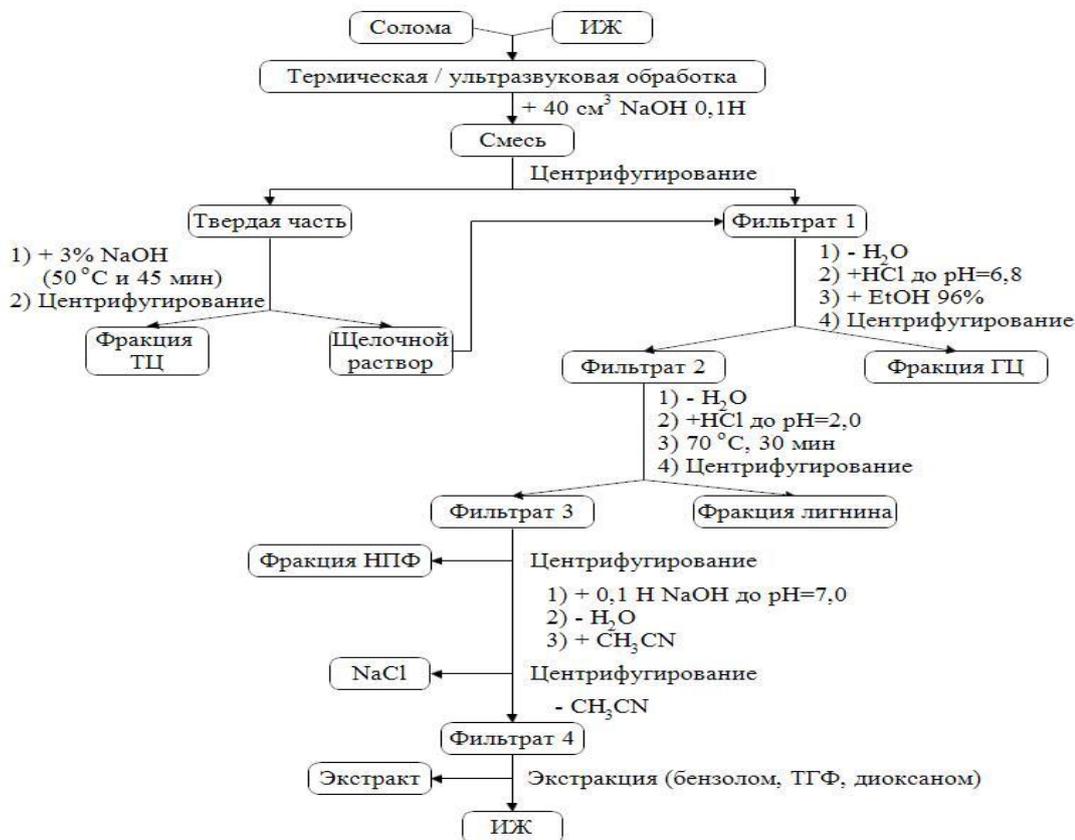


Рисунок 2.2 – Схема фракционирования продуктов термообработки биомассы соломы в среде  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$

Щелочной раствор и промывные воды объединяли с Фильтратом 1. После удаления из Фильтрата 1 воды до  $30 \text{ см}^3$  и снижения рН до 6,8 раствором 1 М НСl тремя объемами этанола ( $90 \text{ см}^3$ ) осаждали фракцию ГЦ, которую отделяли от Фильтрата 2 центрифугированием. После удаления спирта вакуумной дистилляцией, снижали рН Фильтрата 2 до 2,0 раствором 0,1 М НСl и выдерживали при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин для осаждения фракции лигнина.

Фильтрат 3 после выделения фракции лигнина центрифугированием выдерживали при комнатной температуре в течение 3-х сут для осаждения фракции НПФ. Фракцию выделяли центрифугированием, а надосадочную жидкость нейтрализовали раствором 0,1 М NaOH и после удаления воды на роторном испарителе смешивали с ацетонитрилом в соотношении 1:26 г/см<sup>3</sup> для осаждения хлорида натрия. Полученный осадок отделяли центрифугированием, ацетонитрил отгоняли на роторном испарителе и получали Фильтрат 4.

Экстракцию низкомолекулярных продуктов фракционирования из Фильтрата 4 проводили бензолом, ТГФ и диоксаном на установке непрерывной жидкостной экстракции, а сверхкритическим диоксидом углерода – на лабораторной установке R-401 производства компании «Reaction Engineering» в интервале температур  $40\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ , при давлении 10-30 МПа, в течение 1 и 5 ч.

Принципиальная схема CO<sub>2</sub>-экстракции представлена на рисунке 2.3. В термостатированный при заданной температуре реактор объемом 0,5 л помещали стеклянный стакан с [BMIM][Cl] массой 10 г. После герметизации в реактор насосом высокого давления со скоростью  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  подавали жидкий диоксид углерода до создания рабочего давления, включали магнитную мешалку и фиксировали время начала эксперимента. Обработка [BMIM][Cl] сверхкритическим диоксидом углерода выполнена в динамических условиях путем сброса давления на 10 МПа через каждый час с последующей подачей свежего диоксида углерода до рабочего давления.

По истечении времени опыта диоксид углерода с экстрактом выводили в сепаратор, где поддерживали температуру  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  и давление 5 МПа, при котором диоксид углерода переходит в газообразное состояние, а экстракт осаждается.



ционирования приведена на рисунке 2.4.

Содержание основных компонентов в исходной соломе и фракциях ТЦ определяли по известным стандартным методикам: целлюлозы – азотно-спиртовым методом (метод Кюршнера) [140], гемицеллюлозы – по [141], лигнина в исходной соломе – по ГОСТ 11960-79, во фракциях ТЦ – как сумму кислотонерастворимого и кислоторастворимого лигнина по методике [142]. Зольность соломы определяли по [143].

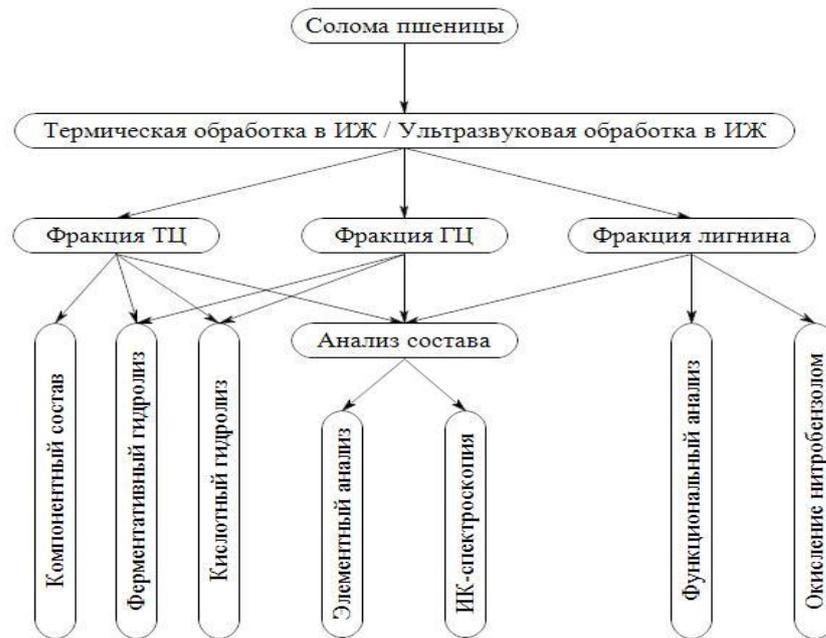


Рисунок 2.4 – Схема эксперимента и исследования продуктов фракционирования термообработанной биомассы соломы пшеницы

ИК-спектры регистрировали на спектрометре IRAFFINITY в режиме пропускания в диапазоне частот  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде спрессованных таблеток, состоящих из смеси сухого измельченного исследуемого образца и порошка KBr в отношении 1-2 мг/200 мг. Для каждого образца были сделаны 40 сканирований с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . В качестве операционной системы использовали программное обеспечение Resolution (версия 5.0.1)

Для определения интегральной интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах фракций лигнина проводили базовую линию в виде прямой в точке наименьшего поглощения при частоте  $1880\text{ см}^{-1}$ . Значения интенсивностей измеряли в максимуме полос поглощения при частотах  $1605, 1270, 1328\text{ см}^{-1}$ , харак-

терных для структурных единиц *n*-кумарового, гваяцильного и сиригильного типа соответственно [144, 145].

Степень очистки целлюлозы, %, определяли по формуле

$$COЦ = \frac{(a+b)}{55,8} * 100, \quad (2,1)$$

где *a* – выход фракции ГЦ, % а.с.м.;

*b* – выход фракции лигнина, % а.с.м.;

55,8 – суммарное содержание гемицеллюлозы и лигнина в исходной соломе, % а.с.м.

Степень делигнификации рассчитывали по формуле

$$m = \frac{k - h * k_1}{k} * 100, \quad (2.2)$$

где *k* – содержание лигнина в исходной соломе, % а.с.м.;

*h* – выход фракции ТЦ, % а.с.м.;

*k<sub>1</sub>* – доля лигнина во фракции ТЦ.

Содержание метоксильных групп во фракциях лигнина определяли по методу Цейзеля, описанному в [146]. Для построения калибровочного графика был использован ванилин.

Для определения содержания фенольных гидроксильных групп во фракциях лигнина использовали спектрофотометрический метод [146]. В качестве растворителя применяли диоксан.

Для определения карбоксильных групп фракцию лигнина метилировали диазометаном в диэтиловом эфире и затем определяли общее содержание метоксильных групп. Количественное содержание карбоксильных групп рассчитывали с учетом содержания в исходных фракциях лигнина метоксильных и фенольных ОН-групп.

Элементный анализ выполняли на анализаторе «Vario MICRO CUBE» немецкой компании «Elementar».

Кислотный гидролиз соломы и фракций полисахаридов осуществляли 2 М раствором трифторуксусной кислоты [147]. Выбор кислоты объясняется, прежде

всего, тем, что она является сильной органической кислотой, уступающей только серной кислоте. Поскольку в полученных гидролизатах определяли количественное содержание моносахаридов важное значение имеет и то, что она в отличие от минеральных кислот смешивается с органическими растворителями. Хроматографический анализ состава моносахаридов проводили после силилирования смесью триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде абсолютного пиридина [148].

Окисление фракции лигнина нитробензолом проводили по методике [149].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  [BMIM][Cl] регистрировали на импульсном спектрометре Bruker DPX 250 при 303 К в 5 мм ампулах, с использованием широкополосного датчика BBO5mmZ3074/58. В качестве растворителя использовали оксид дейтерия ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  пересчитаны относительно тетраметилсилана (TMS). Концентрация раствора для записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  составляла 5 %. Ниже приведены параметры импульсных последовательностей, использованных для получения 1 М и 2 М ЯМР  $^1\text{H}$ - спектров.

ЯМР  $^1\text{H}$ - спектр: Частота спектрометра (SF) = 250,13 МГц, ширина спектра (SW) = 20 м.д., длительность  $90^\circ$  импульса (P1) = 7,1 мкс, время считывания (AQ) = 3,3 с, релаксационная задержка (D1) = 2,0 с, число проходов (NS) = 32, размер спектра (TD) = 32 К.

Для записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  использовалась импульсная последовательность, в которой для облучения протонов применялась составная импульсная последовательность Waltz16 во время накопления. Частота спектрометра (SF) = 62,9 МГц, (SW) = 200 м.д., P1 = 4,9 мкс, (AQ) = 1,2 с, (D1) = 5 с, (NS) = 500-1000, (TD) = 32 К. Широкополосная развязка Waltz16: мощность PL = 16 dB, длительность импульса PCPD = 90 мкс.

ИК-спектры [BMIM][Cl] анализировали на инфракрасном Фурье Bruker Vertex 70 FT-IR и Portable Varian 3100 diamond ATR/FT-IR. Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS.

Химический состав экстрактов, полученных при очистке [BMIM][Cl], а также гидролизата полисахаридов и продуктов окисления лигнина анализировали на хроматографе 7820 А с селективным масс-спектрометрическим детектором

HP 5975 фирмы «Agilent Technologies». Температура сепаратора – 280 °С, ионного источника –230 °С. Энергия ионизации – 70 эВ. Кварцевая колонка 30000×0,25 мм со стационарной фазой (95 % диметил – 5 % дифенилполисилоксан). Идентификацию соединений осуществляли с использованием библиотеки масс-спектров «NIST 11».

Условия анализа для определения количественного состава моносахаридов методом внутреннего стандарта: 3 мин изотермы при 125 °С с последующим подъемом температуры до 250 °С со скоростью 6 градусов в минуту и выдержкой в течение 10 мин при 250 °С. В качестве внутреннего стандарта использовали ксилит.

Условия анализа продуктов окисления лигнина, бензольного, тетрагидрофуранового, диоксанового и CO<sub>2</sub>-экстрактов: 3 мин изотермы при 50 °С с последующим подъемом температуры до 250 °С со скоростью 6 град/мин и выдержкой в течение 40 мин при 250 °С. Относительное количественное содержание компонентов вычислено методом внутренней нормализации по площадям пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

## **2.5 Ферментативный гидролиз исходной соломы и фракций полисахаридов**

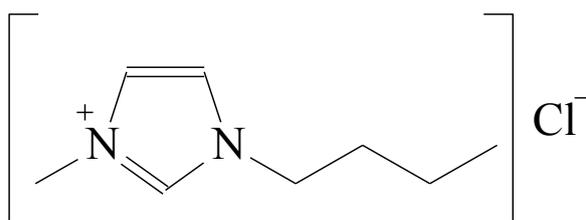
Подготовка образцов включала измельчение субстратов в шаровой мельнице с отбором фракции менее 0,4 мм. Гидролиз осуществляли ферментным комплексом «Целлолюкс-А» с целлюлазной активностью 2000 ед/г (ПО «Сиббиофарм») при температуре 50 °С, при рН 4,7–4,8 (ацетатный буфер) и постоянном перемешивании реакционной среды со скоростью 100 об/мин в течение 4 и 48 ч. Концентрация ферментного препарата в реакционной среде 2,5 мг/см<sup>3</sup>, отношение массы субстрата к массе раствора составляло 1:20. После гидролиза колбу с продуктами выдерживали при 100 °С в течение 15 мин, чтобы денатурировать ферменты. Субстрат отделяли от гидролизата фильтрованием. Выход редуцирующих сахаров определяли фенол-сернокислотным методом. Интенсивность поглощения

регистрировали на спектрофотометре КФК–3 при 490 нм. Концентрацию углеводов рассчитывали по калибровочному графику, в качестве стандарта для построения калибровочного графика использовали раствор глюкозы с известной концентрацией. Затем концентрацию редуцирующих веществ пересчитывали на а.с.м.

### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе образцы обессмоленной соломы пшеницы имели следующий компонентный состав: целлюлоза – 42,9; гемицеллюлоза – 30,1; лигнин – 25,7% а.с.м. Зольность образцов составляла 1,6 %.

В качестве растворителя использовали хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия, приобретенный в фирме *Sigma Aldrich* с торговой маркой *Basionic ST 70*.



Температура плавления – 70 °С; температура вспышки – 192 °С, pH = 7,1.

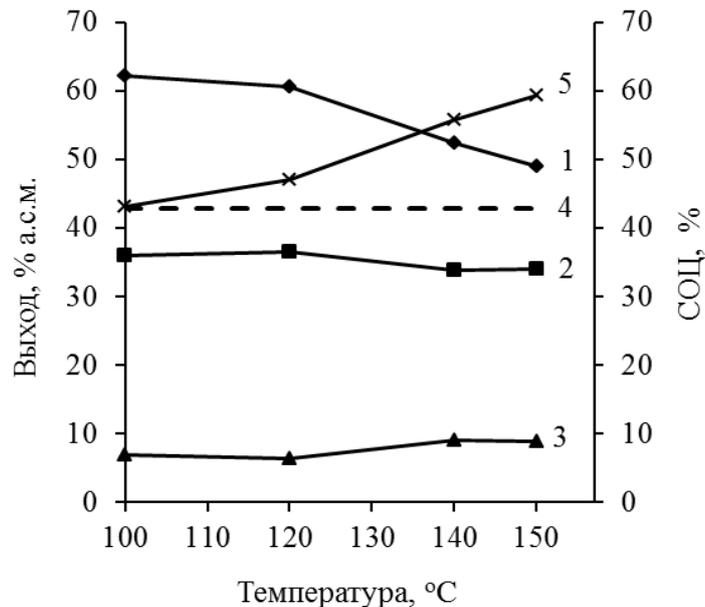
#### 3.1 Влияние условий термообработки на выход и состав продуктов фракционирования термообработанной биомассы соломы пшеницы

На начальной стадии эксперимента об эффективности процесса фракционирования судили по выходам фракций и СОЦ.

Установлено, что растворимость соломы пшеницы в среде [BMIM][Cl] зависит от температуры и продолжительности обработки. В интервале температур 100-120 °С при продолжительности обработки до 2-х часов, образец соломы в [BMIM][Cl] растворяется частично. Полученная смесь имеет желтый цвет и содержит визуально наблюдаемые нерастворенные частички соломы, которые при последующей обработке щелочью осаждаются совместно с растворимой частью целлюлозы (см. рисунок. 2.2). При более высоких температурах обработки были получены гомогенные растворы соломы в [BMIM][Cl] светло-коричневого цвета с незначительным содержанием нерастворенных частиц соломы. Различная растворимость биомассы соломы в исследуемом интервале температур свидетельствует о неоднородности состава биомассы соломы в целом, а также состава ее основных компонентов.

### 3.1.1 Фракция технической целлюлозы

Согласно полученным данным (рисунок 3.1), повышение температуры обработки способствует разрушению лигноуглеводного комплекса соломы и, как следствие, сопровождается снижением выхода фракции ТЦ и возрастанием степени очистки ее от примесей гемицеллюлозы и лигнина.



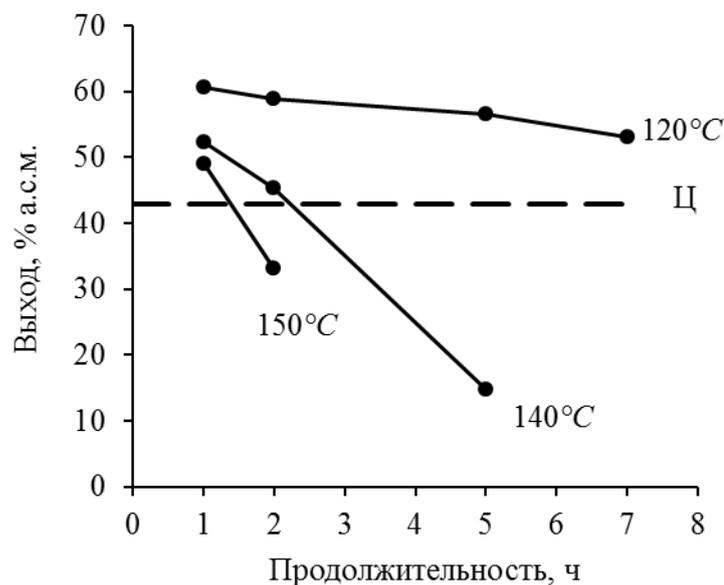
*1 – фракция ТЦ; 2 – осажденная целлюлоза;  
3 – неосажденная целлюлоза; 4 – содержание целлюлозы  
в исходной соломе; 5 – СОЦ.*

Рисунок 3.1 – Зависимость выхода фракции ТЦ и степени очистки целлюлозы от температуры обработки (1 ч)

Обработка соломы пшеницы в среде [ВМІМ][СІ] продолжительностью менее 1 ч показала низкую эффективность. Так, при температуре 100 °С и продолжительности обработки 15 минут выход фракции ТЦ составил 71,4 % а.с.м., а степень очистки целлюлозы от примесей – менее 30 %. При повышении продолжительности обработки до 1 ч выход фракции достиг 62,3 % а.с.м., что почти на 20 % выше содержания целлюлозы в исходной соломе. В результате обработки в этих условиях было удалено более 40 % примесей (рисунок 3.1). Полученная фракция ТЦ по внешнему виду представляла собой мелковолоконистый пористый материал соломенного цвета. После сушки объемная плотность фракции была примерно в 5 раз больше, чем у исходной соломы. В ее состав входит более 80 %

целлюлозы исходной соломы, часть которой при термообработке в среде [BMIM][Cl] была в ней не растворима, а часть растворилась и, затем, была осаждена щелочью. На рисунке 3.1 кривая 2 показывает их суммарное содержание (осажденная целлюлоза). При повышении температуры обработки ее содержание незначительно снижается, а количество неосажденной целлюлозы (кривая 3) повышается. На долю последней приходится от 15 до 20 % целлюлозы исходной соломы. Вероятно, эта часть целлюлозы при фракционировании выделяется в составе фракций ГЦ и лигнина.

Повышение температуры обработки до 120 °С существенно не повлияло на результаты фракционирования. Степень очистки целлюлозы повысилась незначительно и составила 47,0 %. Лигноуглеводный комплекс соломы пшеницы достаточно устойчив к обработке в среде [BMIM][Cl] при 120 °С (рисунок 3.2). С повышением продолжительности обработки до 7 ч выход фракции ТЦ снижается незначительно. Выделенная при этом целлюлоза содержит большое количество примесей.



Ц – содержание целлюлозы в исходной соломе

Рисунок 3.2 – Зависимость выхода фракции ТЦ от продолжительности обработки

Заметное повышение СОЦ было получено при температурах выше 120 °С, вероятно, как следствие большего растворения образца соломы в [BMIM][Cl].

При 150 °С СОЦ составила 59,3 %. В этих условиях выход фракции ТЦ достиг 49,0 %, что выше содержания целлюлозы в исходной соломе примерно на 6 %.

Выход фракции ТЦ, близкий к содержанию целлюлозы в исходной соломе, получен при обработке в течение 2 ч при 140 °С (рисунок 3.2). Но при этом СОЦ составила лишь 63,3 %. После обработки, в отличие от соломенного цвета других фракций ТЦ, фракция, выделенная при 140 °С (2 ч), имеет слабо выраженный желтый оттенок. Увеличение продолжительности обработки до 5 ч, как и температуры до 150 °С, сопровождается разложением как лигноуглеводного комплекса, так и целлюлозы соломы с образованием низкомолекулярных трудно удаляемых из [BMIM][Cl] соединений и газов.

Подобные отрицательные корреляции между выходами извлекаемых фракций ТЦ и температурой или продолжительностью обработки наблюдались при обработке пшеничной [130] и рисовой [150] соломы в среде ацетата 1-этил-3-метилимидазолия.

При повышении температуры обработки в интервале 100-150 °С (1 ч) и продолжительности выход фракции ТЦ снижается (рисунок 3.1), в то время как содержание в ней целлюлозы повышается (таблица 3.1). В результате термообработки в среде [BMIM][Cl] из биомассы соломы удалось выделить фракции, обогащенные на 70 % и более целлюлозой. При фракционировании соломы после обработки ее при 140 °С в течение 2 ч в составе фракции выделено около 80 % целлюлозы исходной соломы.

Таблица 3.1 – Компонентный состав фракции ТЦ

Условия, °С/ч	Компонентный состав, % масс.			Степень делигнификации, %
	Целлюлоза	Гемицеллюлоза	Лигнин	
100/1	57,71	24,51	18,52	55,21
120/1	60,14	22,09	18,53	56,42
140/1	64,69	19,12	17,60	64,23
150/1	69,38	14,85	17,24	67,12
140/2	74,56	7,56	17,54	69,13

В отличие от целлюлозы содержание гемицеллюлозы и лигнина во фракции ТЦ снижается с повышением температуры и продолжительностью обработки (см.

таблицу 3.1). Наиболее заметно это для гемицеллюлозы, содержание которой снизилось по сравнению с содержанием в исходной соломе на 75,8 % после обработки при 150°C (1 ч) и практически на 90 % – при 140 °C (2 ч).

Эффективность выделения лигнина менее выражена. Как и в случае гемицеллюлозы, более 50 % исходного лигнина выделяется после термообработки соломы при 100 °C (1 ч). При повышении температуры до 140 °C степень делигнификации соломы достигла 64,2 % и при последующем увеличении температуры и продолжительности изменилась незначительно.

Согласно данным таблицы 3.2 элементный состав фракций ТЦ практически не зависит от температуры и продолжительности обработки.

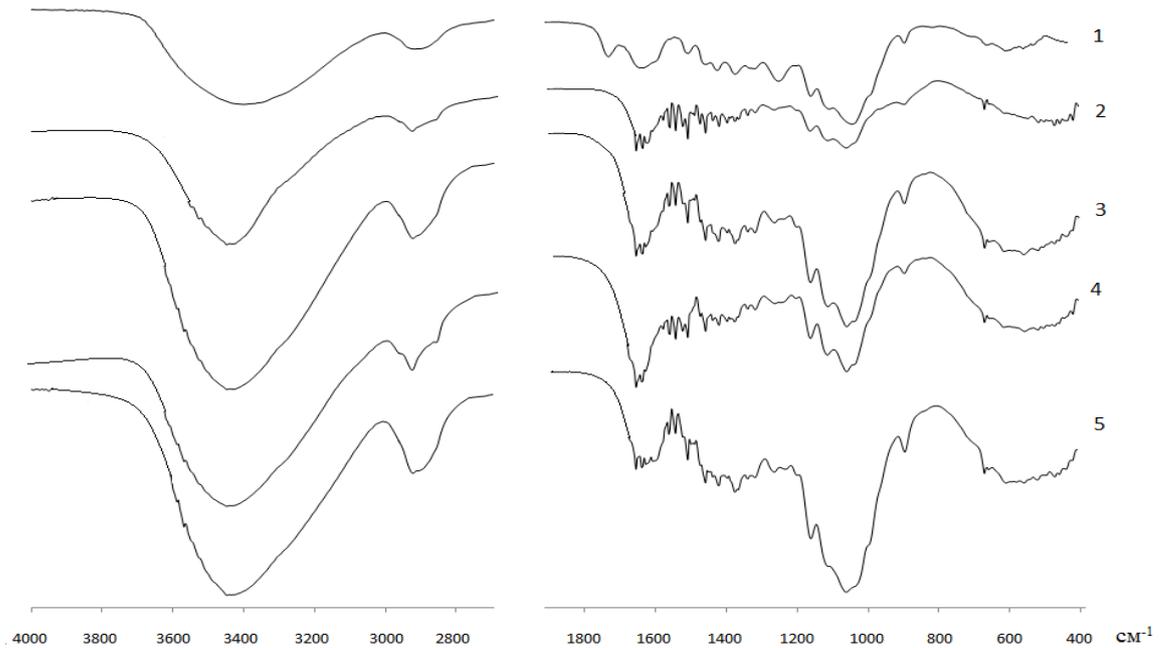
Таблица 3.2 – Элементный состав фракций ТЦ

Условия, °C/ч	Элементный состав, %				(H/C) <sub>ат</sub>	(O/C) <sub>ат</sub>	Структурная единица
	C	H	N	O <sub>d</sub>			
100/1	43,6	6,2	0,2	50,0	1,70	0,90	C <sub>6</sub> H <sub>10,2</sub> O <sub>5,2</sub>
120/1	43,8	6,1	0,2	49,9	1,69	0,89	C <sub>6</sub> H <sub>10,1</sub> O <sub>5,1</sub>
140/1	43,9	6,1	0,2	49,8	1,66	0,88	C <sub>6</sub> H <sub>10,0</sub> O <sub>5,1</sub>
150/1	44,0	6,4	0,2	49,4	1,69	0,82	C <sub>6</sub> H <sub>10,5</sub> O <sub>5,1</sub>
140/2	43,2	6,2	0,2	50,4	1,71	0,88	C <sub>6</sub> H <sub>10,3</sub> O <sub>5,3</sub>

Определенные структурные изменения целлюлозы при термообработке в среде ИЖ, а также присутствие примесей в составе фракций обнаружены при анализе ИК-спектров (рисунок 3.3).

ИК-спектры исходной соломы и выделенных фракций содержат полосы поглощения, типичные для спектров целлюлозы [151]. В области валентных колебаний ОН-групп 3700-3100 см<sup>-1</sup> присутствует широкая полоса поглощения с максимумом около 3400 см<sup>-1</sup>, связанная с валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи.

Полоса поглощения средней интенсивности с максимумом около 1650 см<sup>-1</sup>, присутствующая во всех исследованных образцах, принадлежит деформационным колебаниям ОН-групп воды. В то же время, ее конфигурация позволяет предположить наличие в образцах остаточных количеств гемицеллюлоз и лигнина. Присутствие лигнина приводит к появлению поглощения при 1595, 1495 и



*1- исходная солома; 2 – 100°C /1 ч; 3 – 120°C /1 ч;  
4 – 140°C /1 ч; 5 – 150°C /1 ч*

Рисунок 3.3 – ИК-спектры исходной соломы и фракций ТЦ, полученных при разных условиях

1515  $\text{см}^{-1}$ , характеризующих скелетные колебания ароматических структурных фрагментов лигнина [152]. Данные полосы поглощения более выражены в образцах исходной соломы и фракциях низкотемпературной обработки соломы. Снижение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 1724  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах фракций ТЦ по сравнению с ИК-спектром исходной соломы свидетельствует о значительном удалении карбонильных групп, характерных для гемицеллюлозы, входящей в состав соломы [153].

Поглощение средней интенсивности в области 1200-1500  $\text{см}^{-1}$  обусловлено деформационными колебаниями СН-, СН<sub>2</sub>- и ОН-групп целлюлозы.

Интенсивное поглощение в области 900-1200  $\text{см}^{-1}$ , характерное для нативных целлюлоз, включает полосы поглощения с несколькими максимумами. Здесь проявляются валентные колебания С-О- и С-С-связей при 1060 и 1163  $\text{см}^{-1}$ . Полоса с максимумом при 1115  $\text{см}^{-1}$  характеризует валентные колебания С-О-связи вторичной спиртовой группы, при 1111  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания глюкопиранозного кольца [153], при 1075  $\text{см}^{-1}$  – колебания моста С-О-С глюкопираноз-

ного кольца, а полосы поглощения 1035, 1015 и 1000  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания С-О- связи в первичной спиртовой группе.

Полоса поглощения при 896  $\text{см}^{-1}$ , называемая полосой аморфности в спектрах целлюлозы, характеризует колебания метиленовой группы, а также колебания атома С<sup>1</sup> и четырех окружающих его атомов β-гликозидных структур.

Общеизвестно, что межмолекулярное взаимодействие в целлюлозе осуществляется посредством водородных связей, которые являются фактором, упорядочивающим ее структуру. Согласно данным работы [154], низкочастотная область полосы валентных колебаний ОН-групп характеризует гидроксильные группы, образующие более сильные водородные связи, а высокочастотная – более слабые. Поэтому по смещению максимума полосы поглощения можно предположить о нарушении межмолекулярного взаимодействия в макромолекулах целлюлозы при внешнем воздействии. Поскольку считается [98], что разрушение лигно-целлюлозного комплекса при обработке в среде ионной жидкости вызвано, прежде всего, нарушением водородных связей между основными компонентами, не исключено такое нарушение и в макромолекулах полисахаридов соломы. Согласно рисунку 3.3, сдвиг максимума поглощения валентных колебаний ОН-групп целлюлозы в высокочастотную область при повышении температуры обработки если и имеется, то слабо выражен, как и изменение контура полосы поглощения в целом.

О нарушении прочности сетки водородных связей в макромолекулах целлюлозы можно судить по изменению относительной интегральной интенсивности полосы валентных колебаний ОН-групп  $A_{3400}/A_{2900}$ , где  $A_{2900}$  – интегральная интенсивность полосы при 2900  $\text{см}^{-1}$ , характеризующей валентные колебания СН- и СН<sub>2</sub>-групп и используемая в качестве внутреннего стандарта. Эта характеристика основана на том, что разрушение водородной связи приводит к снижению интенсивности полосы валентных колебаний ОН-групп [155]. Определение интегральной интенсивности полос поглощения при 3400 и 2900  $\text{см}^{-1}$  проводили по методике [156] с применением метода базисной линии. Согласно полученным данным, значение соотношения  $A_{3400}/A_{2900}$  для образцов целлюлозы, выделенных при повышении температуры обработки, снижается с 6,9 при 100 °С до 4,1 при 150 °С,

что является следствием нарушения сетки водородных связей. Это позволяет предположить, что целлюлоза, выделенная при 150 °С в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия, характеризуется ослабленной сеткой водородных связей, что может повлиять на ее свойства, в частности, на реакционную способность в условиях кислотного и ферментативного гидролиза.

При обработке образца пшеничной соломы раствором 2 М трифторуксусной кислоты удалось гидролизовать около 46 % полисахаридов (рисунок 3.4).

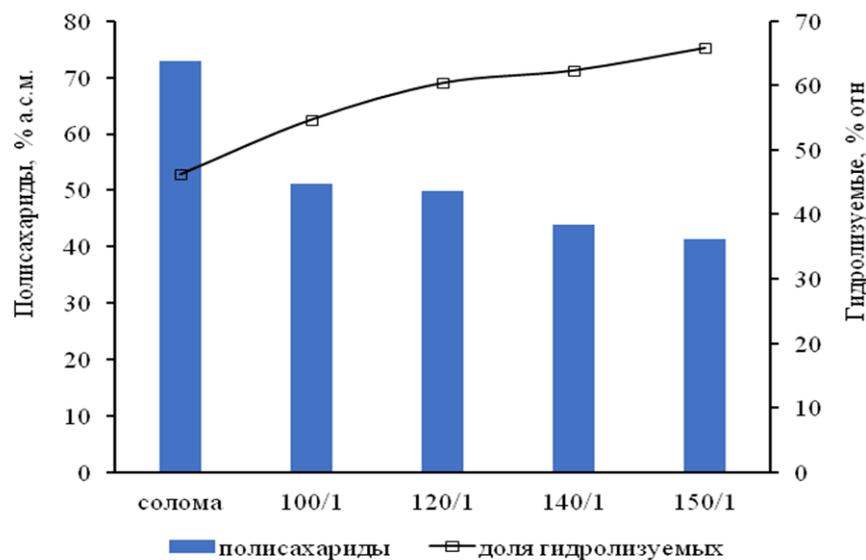
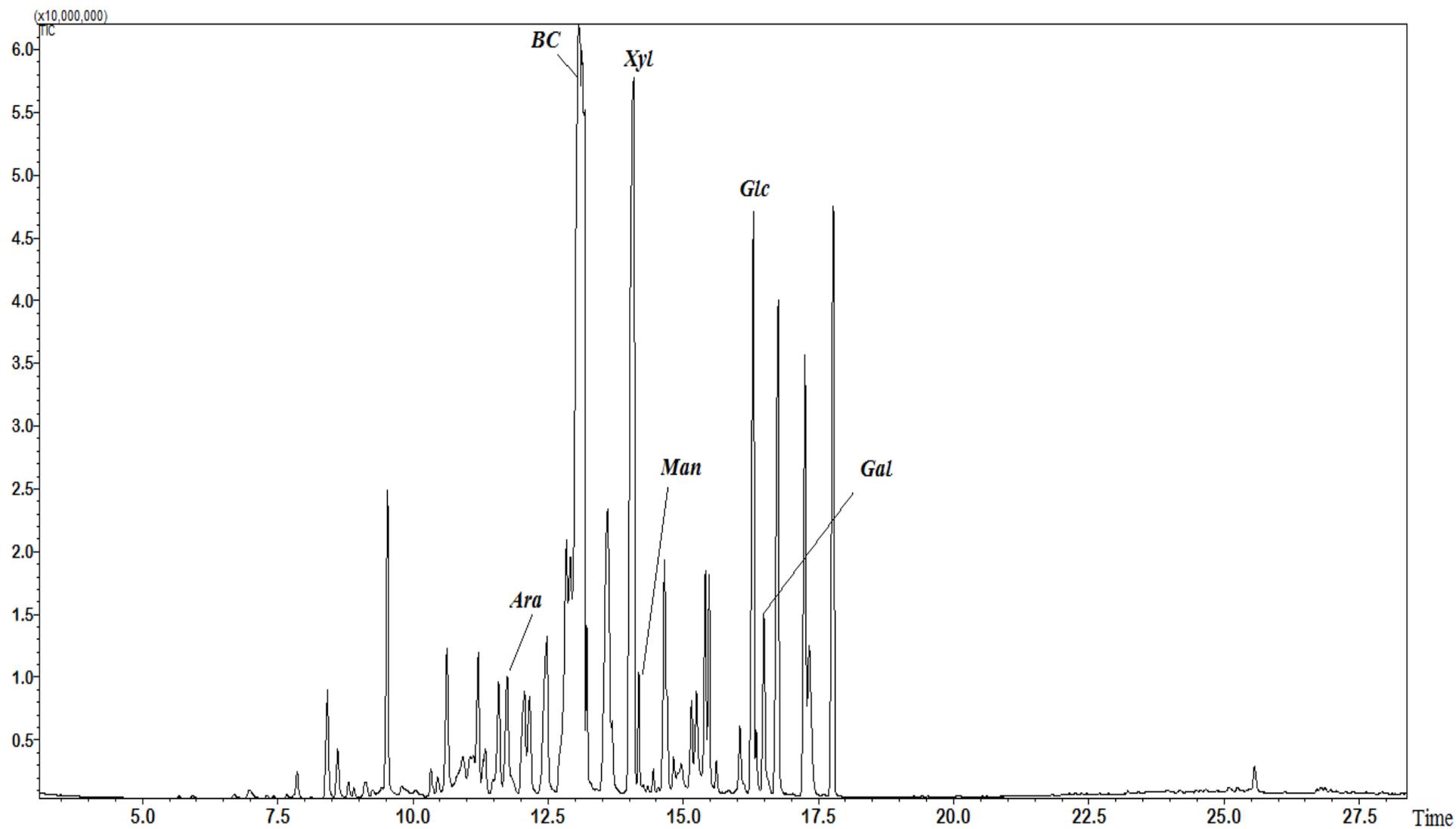


Рисунок 3.4 – Зависимость содержания полисахаридов во фракции ТЦ от условий термообработки

В составе гидролизата методом ГХ-МС (рисунок 3.5) были идентифицированы: арабиноза – 3,10; ксилоза – 22,20; манноза – 0,01; галактоза – 1,15; и глюкоза – 7,20 % масс. Состав моносахаридов и, прежде всего, доминирующее содержание ксилозы, составляющее более 65 % от общего содержания моносахаридов, свидетельствует о том, что в использованных условиях гидролизу подвергаются легкогидролизуемые полисахариды, а именно – гемицеллюлозы соломы. Присутствующая в гидролизате в небольших количествах глюкоза является, вероятно, продуктом гидролиза гемицеллюлоз и аморфной части целлюлозы. Низкая реакционная способность целлюлозы в условиях кислотного гидролиза может быть следствием использования как низкой температуры и концентрации кислоты, так и наличия примесей – лигнина и гемицеллюлоз, которые экранируют волокна и находятся в непосредственном контакте с кислотой.



*BC* – внутренний стандарт (ксилит)

Рисунок 3.5 – Хроматограмма силилированного образца гидролизата исходной соломы пшеницы

После термообработки в результате удаления лигнина и гемицеллюлоз, а также за счет ослабления прочности сетки водородных связей, доля гидролизуемых полисахаридов во фракции ТЦ повышается (см. рисунок 3.4). Как следствие, несмотря на снижение содержания полисахаридов, выход сахаров после кислотного гидролиза фракции увеличивается (таблицы 3.3).

Таблица 3.3 – Состав моносахаридов гидролизатов фракций ТЦ

Условия, °С/ч	Состав, % масс.					Сумма, % масс.
	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	
100/1	4,60	26,80	0,03	0,55	13,00	44,98
120/1	6,00	24,60	0,03	1,05	18,00	49,68
140/1	4,80	24,30	0,20	1,52	19,80	50,62
150/1	5,70	23,03	0,01	1,55	25,20	55,49
140/2	6,70	25,60	0,35	2,43	28,80	63,88

Повышение выхода сахаров получено за счет гидролиза целлюлозы, что обеспечило увеличение доли глюкозы в гидролизатах с 28,9 % при 100 °С (1 ч) до 45,4 % при 150 °С (1 ч). Повышение реакционной способности целлюлозы при кислотном гидролизе может быть следствием очистки ее от лигнина и гемицеллюлоз и, возможно, превращений кристаллической целлюлозы в аморфную при термообработке.

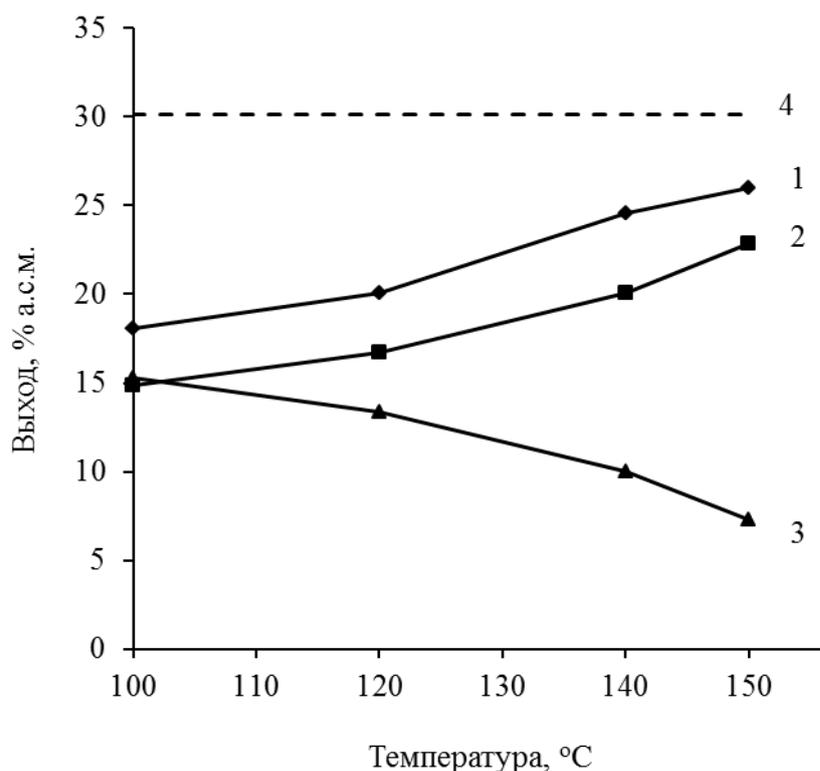
Снижение содержания гемицеллюлозы во фракциях ТЦ, выделенных при температурах более 120 °С (таблица 3.1), подтверждается данными анализа состава гидролизатов фракции. В исследуемом интервале температур суммарная доля арабинозы и ксилозы снижается с 69,8 до 51,8 % от общего содержания моносахаридов.

Наибольшая глубина гидролиза получена для фракции ТЦ, выделенной при 140 °С (2 ч), что может быть обусловлено низким содержанием лигнина и дополнительным разрыхлением структуры целлюлозы. Содержание полисахаридов во фракции составило 82,1 % (37 % а.с.м.), а на долю гидролизуемых кислотой приходится 78 %. В полученном гидролизате содержание глюкозы выше содержания ксилозы.

### 3.1.2 Фракция гемицеллюлозы

При фракционировании термообработанной в среде  $[BMIM][Cl]$  биомассы соломы согласно схеме, приведенной на рисунке 2.2, фракцию ГЦ осаждали этанолом. В ее состав входят растворимая в условиях эксперимента часть гемицеллюлозы, а также в виде примеси, возможно, химически связанная с гемицеллюлозой часть лигнина и целлюлозы. Нерастворимая в условиях эксперимента часть гемицеллюлозы была выделена в составе фракции ГЦ (см. таблицу 3.1).

Выход фракции ГЦ при продолжительности обработки 1 ч с повышением температуры до 150 °С возрастает, но остается ниже содержания гемицеллюлозы в исходной соломе (рисунок 3.6).



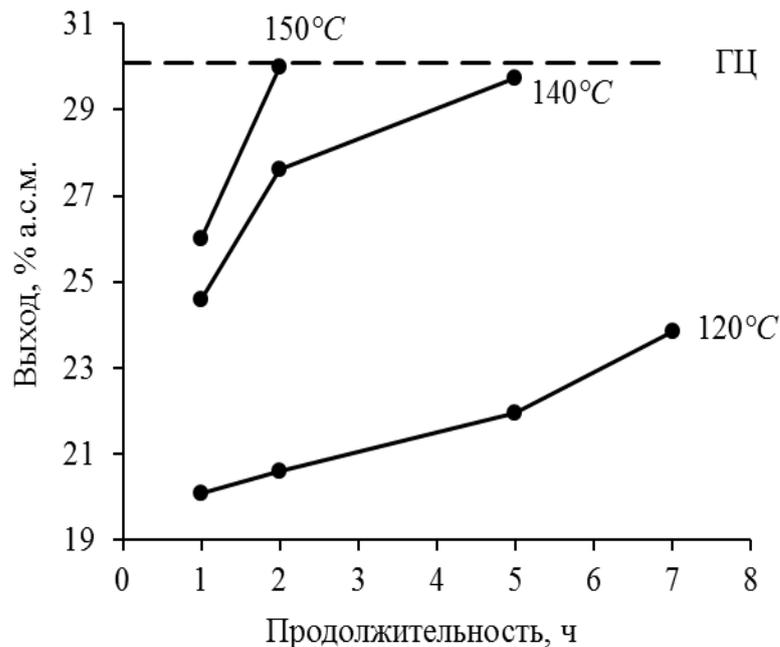
*1 — фракция ГЦ; 2 — растворимая в  $[BMIM][Cl]$  часть гемицеллюлозы;  
3 — нерастворимая в  $[BMIM][Cl]$  часть гемицеллюлозы;  
4 — содержание гемицеллюлозы в исходной соломе*

Рисунок 3.6 — Зависимость выхода фракции ГЦ от температуры обработки (1 ч)

Согласно полученным данным, доли растворимой и нерастворимой в  $[BMIM][Cl]$  частей гемицеллюлозы после термообработки при 100 °С примерно

равны. С повышением температуры доля растворенной гемицеллюлозы возрастает (кривая 2), но ее содержание в исследуемом интервале остается ниже выхода фракции ГЦ. Следовательно, выделяемая в условиях эксперимента фракция ГЦ содержит примеси, доля которых с повышением температуры до 150 °С если и уменьшается, то незначительно. Доля нерастворимой в [BMIM][Cl] гемицеллюлозы с повышением температуры обработки заметно снижается (кривая 3) с 51 % (при 100 °С) до 24 % (при 150 °С).

Увеличению выхода фракции ГЦ способствует и повышение продолжительности обработки (рисунок 3.7), но с меньшей эффективностью, чем повышение температуры. Так, при 120 °С при повышении продолжительности с 1 до 7 ч он увеличился лишь в 1,2 раза.



*ГЦ – содержание гемицеллюлозы в исходной соломе*

Рисунок 3.7– Зависимость выхода фракции ГЦ от продолжительности обработки

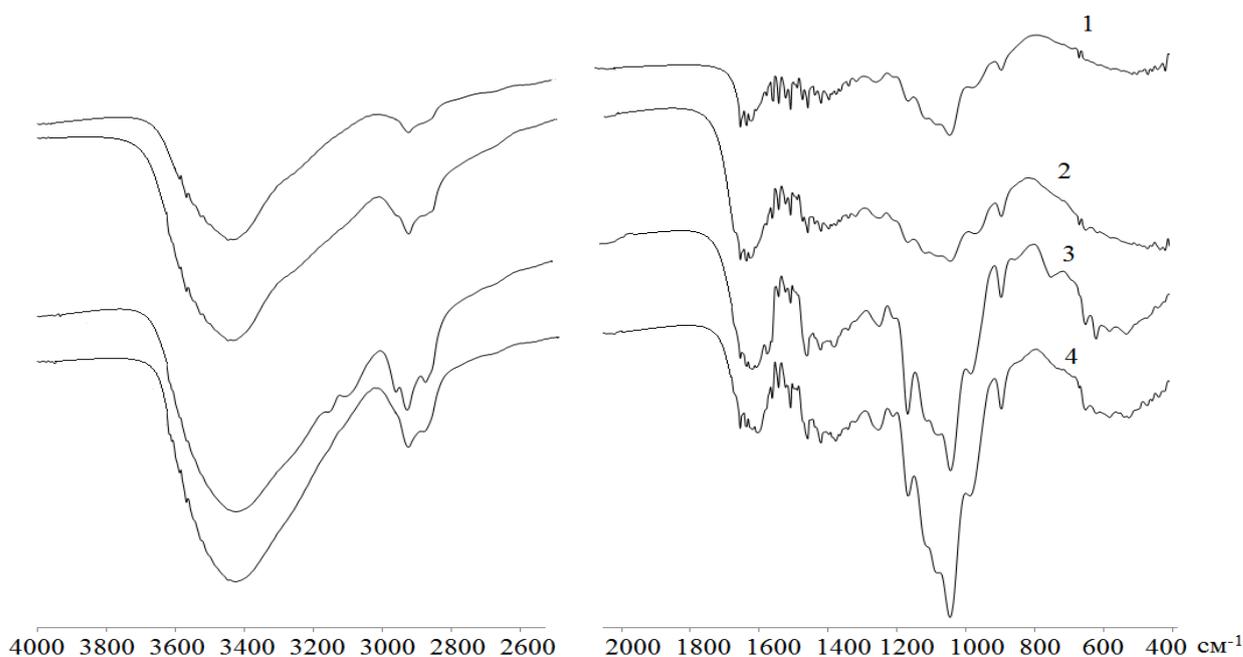
При обработке соломы в течение 2 ч при 140 °С удалось выделить около 90 % гемицеллюлозы исходной соломы (рисунок 3.7). При увеличении продолжительности до 5 ч был получен выход фракции ГЦ близкий содержанию гемицеллюлозы в исходной соломе. Аналогичный результат наблюдали и после обработки при 150 °С, но при этом продолжительность составила 2 ч.

Согласно данным таблицы 3.4, элементный состав фракций практически не отличается от состава фракций ТЦ и не зависит от температуры и продолжительности обработки.

Таблица 3.4 – Элементный состав фракций ГЦ

Условия, °С/ч	Выход фракции, % а.с.м.	Элементный состав, %				$(\text{H/C})_{\text{ат}}$	$(\text{O/C})_{\text{ат}}$	Структурная единица
		С	Н	Н	O <sub>d</sub>			
100/1	18,13	42,8	6,1	0,1	51,0	1,70	0,90	$\text{C}_5\text{H}_{8,5}\text{O}_{4,5}$
120/1	20,10	43,3	6,1	0,1	50,5	1,70	0,88	$\text{C}_5\text{H}_{8,5}\text{O}_{4,4}$
140/1	24,60	43,8	6,2	0,1	49,9	1,69	0,86	$\text{C}_5\text{H}_{8,5}\text{O}_{4,3}$
150/1	26,01	44,6	6,3	0,1	49,0	1,69	0,82	$\text{C}_5\text{H}_{8,5}\text{O}_{4,1}$
140/2	27,63	43,2	6,2	0,2	50,4	1,71	0,88	$\text{C}_5\text{H}_{8,5}\text{O}_{4,4}$

ИК-спектры фракций ГЦ (рисунок 3.8) показали типичную картину сигналов для гемицеллюлозных фрагментов [153]. В частности, широкая полоса поглощения с максимумом при  $3421\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие межмолекулярных водородных связей. Полоса при  $2912\text{ см}^{-1}$  характеризует асимметричное колебание  $\text{CH}_2$ -групп. Отсутствие поглощения при  $1735\text{ см}^{-1}$  может быть следствием гидролиза в условиях обработки сложных эфиров уксусной и уроновых кислот.



1 –  $100^\circ\text{C}/1\text{ч}$ ; 2 –  $120^\circ\text{C}/1\text{ч}$ ; 3 –  $140^\circ\text{C}/1\text{ч}$ ; 4 –  $150^\circ\text{C}/1\text{ч}$

Рисунок 3.8 – ИК-спектры фракций ГЦ, выделенных после термообработки соломы при различных условиях

Деформационные колебания ОН-групп проявляются при частотах 1439, 1372 и 1262  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения С-О-связи наблюдаются в области 1200-900  $\text{см}^{-1}$ . Так, полосу поглощения при 1038  $\text{см}^{-1}$  связывают с валентными колебаниями С-О, С-С или С-ОН связей ксиланов [157]. Полоса при 1168  $\text{см}^{-1}$ , как и в спектре целлюлозы, может быть отнесена к асимметричным валентным колебаниям С-О-С-связей между ксилопиранозными структурными единицами. Узкая полоса поглощения при 891  $\text{см}^{-1}$  характеризует конфигурацию у первого углеродного атома пиранозного кольца ( $\beta$ -конфигурация) и является показателем наличия  $\beta$ -гликозидных связей между сахарными звеньями [158].

Как было отмечено выше, гемицеллюлоза легче подвергается гидролизу трифторуксусной кислотой, чем целлюлоза соломы. Из результатов, представленных в таблице 3.5, видно, что общий выход сахаров, полученный при гидролизе фракций ГЦ, изменяется от 73 до 81 %, в то время как содержание сахаров в гидролизатах фракций ГЦ не превышает 64 % на фракцию.

Таблица 3.5 – Состав моносахаридов гидролизатов фракций ГЦ

Условия, °С/ч	Состав, % масс.					Сумма, % масс.
	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	
100/1	6,01	66,00	0,11	1,60	4,60	78,32
120/1	5,92	64,21	0,15	1,28	6,01	77,57
140/1	6,70	56,50	0,12	2,29	7,70	73,31
150/1	7,20	53,80	0,24	2,81	11,70	75,75
140/2	6,52	66,30	0,23	2,61	5,50	81,16

Доминирующим компонентом сахаров является ксилоза, что предполагает высокое содержание ксилана в составе фракций гемицеллюлоз. Снижение содержания ксилозы при повышении температуры обработки может быть следствием вторичных превращений с образованием фурановых производных и ряда других ингибиторов биохимических процессов [159]. Содержание арабинозы практически не зависит от температуры и продолжительности обработки и находится в пределах от 5,9 до 7,2 %. Близкое содержание имеет глюкоза. В незначительных количествах обнаружены также галактоза и манноза.

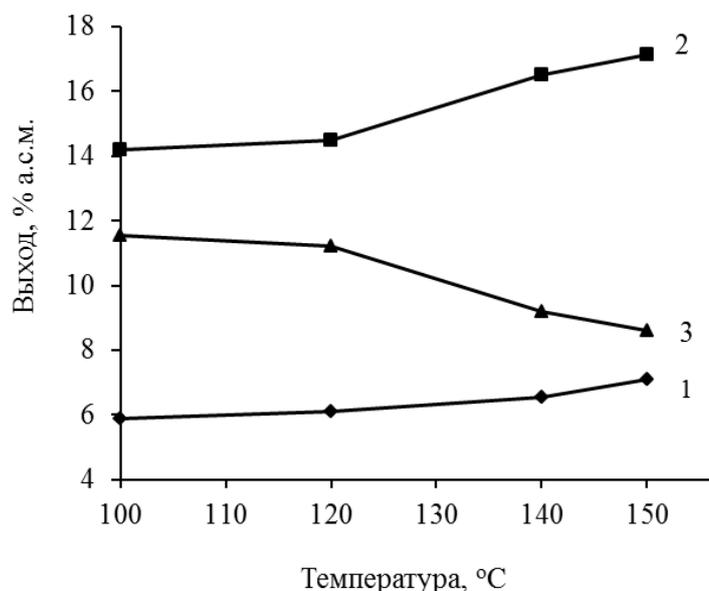
Максимальный выход сахаров при гидролизе фракции ГЦ получен после

обработки соломы в среде  $[BMIM][Cl]$  при  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч и составил  $81,2\%$  на фракцию или  $22,4\%$  а.с.м.

### 3.1.3 Фракция лигнина

Как и в случае полисахаридов, растворимость лигнина в  $[BMIM][Cl]$  зависит от условий термообработки соломы. При  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1 ч) в  $[BMIM][Cl]$  растворилось более половины лигнина исходной соломы. Степень делигнификации соломы составила  $55,3\%$ . К сожалению, по отношению к лигнину предложенная схема фракционирования (см. рисунок 2.2) оказалась малоэффективной, так как в кислой среде в составе фракции лигнина удалось осадить не более  $40\%$  растворимой в  $[BMIM][Cl]$  части лигнина. Большая его часть осталась в  $[BMIM][Cl]$ , либо была выделена в составе фракции ГЦ. Нерастворенный в данных условиях лигнин был выделен в составе фракции ТЦ.

При повышении температуры обработки до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  доли растворенного (кривая 2) и нерастворенного (кривая 3) лигнина практически не изменились (рисунок 3.9).

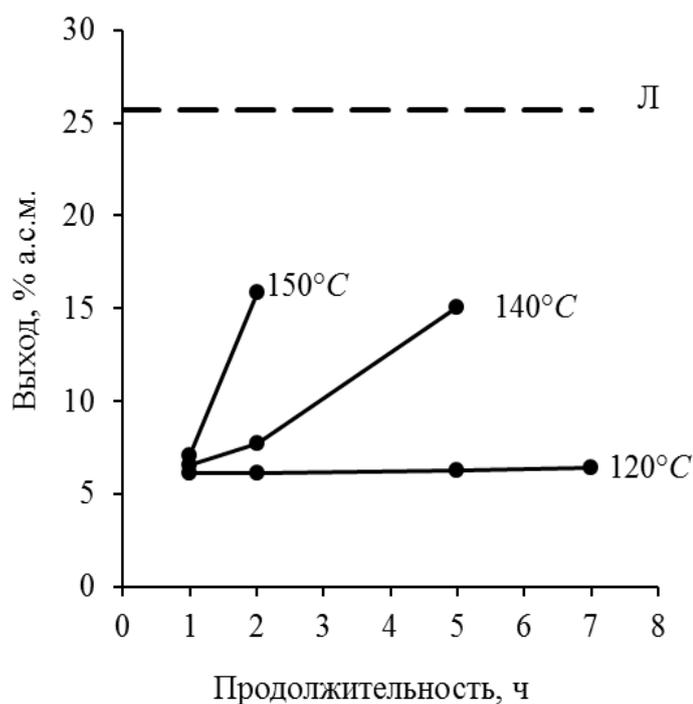


*1 – фракция лигнина, 2 – растворимая в  $[BMIM][Cl]$  часть лигнина, 3 – нерастворимая в  $[BMIM][Cl]$  часть лигнина*

Рисунок 3.9 – Зависимость выхода фракции лигнина от температуры обработки (1 ч)

Заметное повышение растворимости лигнина соломы в [BMIM][Cl] наблюдали при температурах выше 120 °С. При 150 °С (1 ч) в раствор перешло более 65 % лигнина исходной соломы, в то время как выход фракции лигнина увеличился незначительно – до 7,1 % а.с.м., т.е. в составе фракции было выделено менее половины растворенного в этих условиях лигнина.

Максимальный выход фракции лигнина (15,8 % а.с.м.) был получен при 150 °С за 2 ч обработки, но он был значительно ниже содержания лигнина в исходной соломе (рисунок 3.10). Степень делигнификации соломы в этих условиях составила 75 %. Таким образом, около 25 % исходного лигнина соломы осталось нерастворимым в [BMIM][Cl] и было выделено в составе фракции ТЦ. Из растворимой части в состав фракции лигнина перешло не более 60 % лигнина соломы, а оставшая часть (около 15 %) осталась в растворе [BMIM][Cl].



*Л – содержание лигнина в исходной соломе*

Рисунок 3.10 – Зависимость выхода фракции лигнина от температуры и продолжительности обработки

Общепринятого единого мнения по поводу делигнификации растительного сырья в среде ионной жидкости не существует. Низкая эффективность извлечения лигнина в отдельную фракцию согласуется с результатами, приведенными в [160], и, вероятно, может быть объяснена наличием ковалентных связей между струк-

турными фрагментами лигнина и полисахаридов [161].

По элементному составу выделенные фракции лигнина существенно отличаются от состава фракций ТЦ и ГЦ. Компоненты фракции менее насыщены водородом (таблица 3.6), что предполагает в их составе присутствие ароматических соединений, содержание которых с повышением температуры и/или продолжительности обработки возрастает. Содержание кислородсодержащих компонентов во фракции также ниже, чем во фракциях полисахаридов. Уменьшение значения  $(O/C)_{ат}$  при повышении температуры свидетельствует о снижении во фракции содержания примеси полисахаридов, а также о том, что в процессе обработки соломы пшеницы в среде  $[BMIM][Cl]$  не происходит окисления компонентов фракции. Отмечено также относительно высокое содержание атомов азота во фракциях лигнина, что может быть следствием наличия примесей, возможно белков.

Таблица 3.6 – Элементный состав фракций лигнина

Условия, °C/ч	Элементный состав, %				$(H/C)_{ат}$	$(O/C)_{ат}$	Структурная единица
	C	H	N	O <sub>d</sub>			
100/1	52,6	6,4	0,3	40,7	1,47	0,58	$C_9H_{10,0}O_{5,2}(OCH_3)_{0,92}$
120/1	55,4	5,9	0,4	38,3	1,28	0,52	$C_9H_{13,9}O_{4,7}(OCH_3)_{0,83}$
140/1	58,8	6,4	0,5	34,3	1,30	0,44	$C_9H_{13,1}O_{3,9}(OCH_3)_{0,93}$
150/1	58,1	6,7	4,2	31,0	1,39	0,40	$C_9H_{12,5}O_{3,6}(OCH_3)_{0,71}$
140/2	58,9	6,4	1,9	32,8	1,31	0,42	$C_9H_{10,9}O_{3,8}(OCH_3)_{0,82}$

По данным функционального анализа (таблица 3.7), наиболее представительными во фракциях лигнина являются метоксильные группы, количество которых часто используется в качестве меры чистоты препарата лигнина. Их содержание во фракциях находится в пределах от 11,8 до 13,9 %, что ниже содержания в лигнинах лиственных пород [13]. Исходя из данных элементного анализа фракций лигнина и количественного содержания метоксильных групп, рассчитаны полуэмпирические брутто-формулы мономерного звена полученных образцов лигнина. Результаты расчета  $C_9$ -формулы структурного звена фракций лигнинов (таблица 3.6) показывают, что количество метоксильных групп колеблется от 0,71 до 0,93 ед/ $C_9$ , что свидетельствует о преобладающем содержании в полученных образцах *n*-гидроксифенильных фрагментов. Снижение количества метоксильных

групп во фракции, полученной при 150 °С, может быть следствием протекания реакций деметоксилирования.

Таблица 3.7 – Функциональный состав фракций лигнина

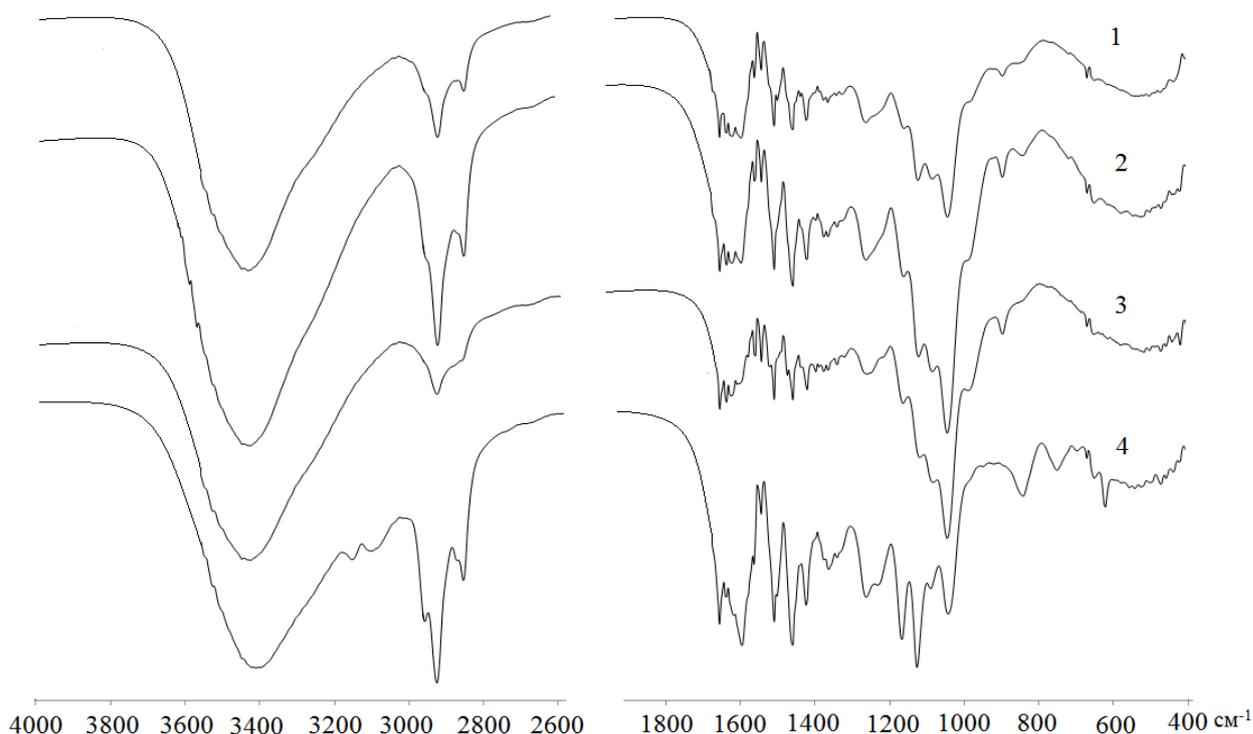
Условия, °С/ч	Состав, % масс.		
	ОН <sub>фен</sub>	ОСН <sub>3</sub>	СООН
100/1	4,7	13,9	0,47
120/1	5,1	13,4	0,93
140/1	5,4	13,8	1,18
150/1	5,4	11,8	3,44
140/2	5,5	13,9	1,54

Содержание фенольных групп составляет 0,6 ед/С<sub>9</sub> и находится в пределах, определенных для органосольвентных лигнинов, выделенных из соломы пшеницы [162]. Минимальное их содержание наблюдается в образце, полученном при 100 °С в течение 1 ч. При повышении температуры и/или продолжительности обработки содержание фенольных ОН-групп во фракциях увеличивается.

По карбоксильным группам наблюдается рост содержания более чем в 7 раз с повышением температуры с 100 до 150 °С (таблица 3.7). Согласно проведенным расчетам, на 100 атомов углерода фракции лигнина приходится от 2 до 14 карбоксильных групп.

Отмеченные особенности состава фракций лигнина нашли отражение в характере их ИК-спектров, которые существенно отличаются от спектров полисахаридов (рисунок 3.11). ИК-спектры исследуемых образцов содержат типичный набор полос поглощения структурных групп лигнинов [163, 164]. Широкая полоса поглощения с максимумом при 3400 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии ОН-групп, в том числе и фенольных, вовлеченных в водородную связь. На присутствие фенольных групп указывают также полосы поглощения в области 1376-1325 и 1220-1170 см<sup>-1</sup>. В спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения при 2919 и 2840 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют валентным колебаниям С-Н в метильных и метиленовых группах [165]. Наличие полос поглощения при 1458 и 1423 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии метоксильных групп [166]. Полосы поглощения в области 1800–1600 см<sup>-1</sup> связаны с присутствием в исследуемом образце карбоксильных и

карбонильных групп.



1 – 100°C/1ч; 2 – 120°C/1ч; 3 – 140°C/1ч; 4 – 150°C/1ч

Рисунок 3.11 – ИК-спектры фракций лигнина, выделенных после термообработки соломы при различных условиях

В составе фракции лигнина присутствуют все три типа мооядерных арилпропановых структур: гидроксифенил-, гваяцил- и сирингилпропановых. Наличие ароматических структур *n*-кумарового типа (Н-типа) проявляется интенсивной полосой поглощения при 1605 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения при 1030, 1270 и 1510 см<sup>-1</sup> указывают на присутствие ароматических фрагментов G-типа, а полосы при 1123 и 1328 см<sup>-1</sup> – фрагментов S-типа. При этом соотношение интегральных интенсивностей полос поглощения 1605 см<sup>-1</sup> (Н-тип), 1270 см<sup>-1</sup> (G-тип) и 1328 см<sup>-1</sup> (S-тип) равное 1,5:1,3:1 свидетельствует о преобладающем содержании единиц Н-типа в макромолекулах лигнина, что и предопределяет низкое содержание метоксильных групп в их составе.

В результате выполненного исследования показана возможность использования обработки соломы пшеницы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия для фракционирования ее биомассы на отдельные групповые компоненты.

Установлено, что повышение продолжительности и температуры обработки в интервале температур 100-150 °С способствуют растворению биомассы соломы в ИЖ, нарушению межмолекулярного взаимодействия макромолекул компонентов соломы и, как следствие, разрушению лигноцеллюлозного комплекса соломы и выделению фракций основных компонентов. Предполагаемая схема взаимодействия ИЖ с полисахаридами соломы приведена на рисунке 3.12.

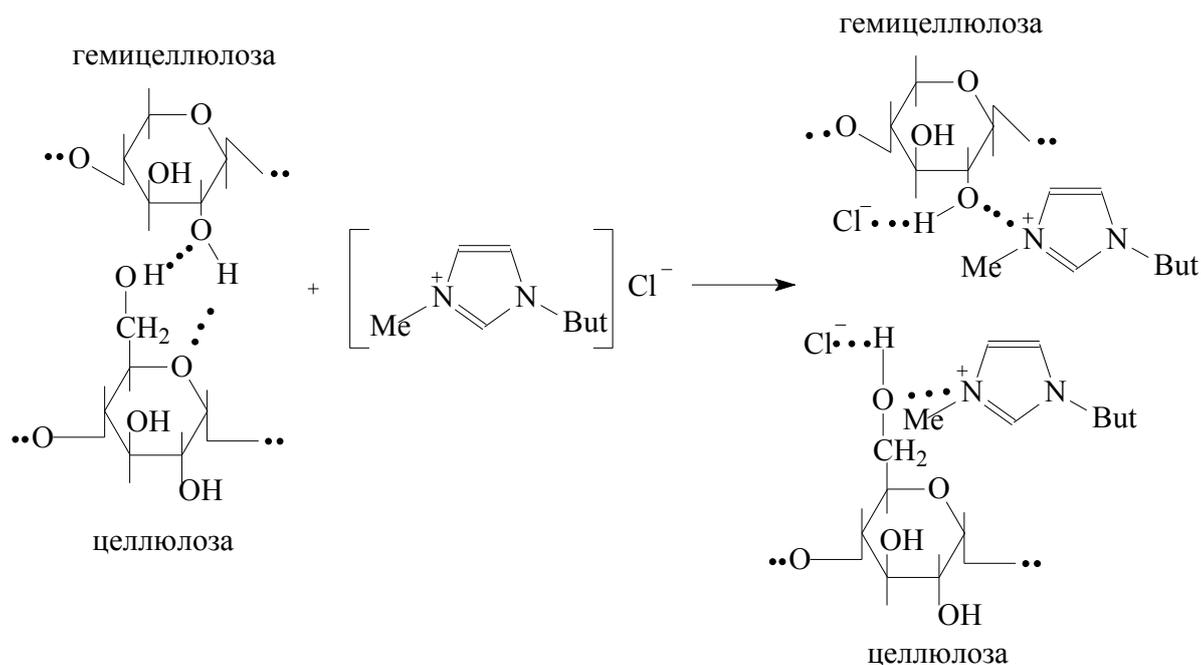


Рисунок 3.12– Схема возможного взаимодействия [Bmim][Cl] с полисахаридами соломы

С повышением температуры и продолжительности обработки происходит увеличение степени очистки целлюлозы от гемичеселлюлоз и лигнина, а также ослабление прочности сетки водородных связей в макромолекулах целлюлозы. Максимальная СОЦ (63,3 %) получена в результате термообработки соломы при 140 °С (2 ч). При этом в составе фракции выделено около 80 % целлюлозы исходной соломы.

После термообработки в результате удаления лигнина и гемичеселлюлоз, а также за счет ослабления прочности сетки водородных связей, доля гидролизующейся кислотой полисахаридов во фракции ТЦ повышается. Основными моносахаридами в кислотных гидролизатах фракции являются глюкоза и ксилоза, причем содержание последней с повышением температуры обработки снижается.

В исследованных условиях достаточно легко удаляются гемицеллюлозы, а процессы делигнификации протекают с высокой эффективностью только на начальной стадии обработки и при температурах более 120 °С. В результате обработки при 140 °С в течение 2 ч удалось выделить до 90 % гемицеллюлоз и около 70 % лигнина исходной соломы. Относительно низкий выход фракции лигнина может быть связан с наличием химических связей между структурными фрагментами лигнина и полисахаридов, устойчивых в условиях обработки в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия. По данным ИК-спектроскопии и функционального анализа в составе лигнина преобладают *n*-гидроксифенильные структурные фрагменты.

Доминирующим компонентом кислотного гидролизата фракции ГЦ является ксилоза, что предполагает высокое содержание ксилана в ее составе. Снижение содержания ксилозы при повышении температуры обработки может быть следствием вторичных превращений.

### **3.1.4 Низкомолекулярные продукты фракционирования биомассы соломы**

Экспериментально установлено, что при фракционировании биомасса соломы перераспределяется не только по трем фракциям, но и частично остается в ИЖ или выделяется в виде газа. При повышении температуры и продолжительности обработки доля этих продуктов возрастает. Так, при продолжительности термообработки 1 ч при подъеме температуры в интервале 100-150 °С она повышается с 11,9 до 16,5 %, а при продолжительности 5 ч (140 °С) составила около 39 % а.с.м., что может быть следствием термического разложения биомассы соломы с образованием низкомолекулярных, трудноудаляемых из [BMIM][Cl] при фракционировании соединений и газов. При использовании ультразвука интенсивность образования подобных продуктов возрастает. В интервале температур 80-140 °С при продолжительности обработки 15 мин ультразвуком мощностью 30 Вт их выход достигает 12,0 %, а при использовании мощности 50 Вт за тот же промежуток времени повышается до 14,5 % а.с.м.

В работе выполнено сравнительное исследование возможности выделения низкомолекулярных продуктов фракционирования из [BMIM][Cl] методами жидкостной экстракции органическими растворителями (бензол, диоксан, ТГФ) и сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции. Предварительно [BMIM][Cl] выдерживали в течение трех суток для осаждения не растворимых при комнатной температуре продуктов фракционирования (фракция НПФ). Максимальный выход фракции был получен после термообработки соломы при 140 °С (2 ч) и составил 2,4 % а.с.м.

В ИК-спектре фракции (рисунок 3.13) присутствуют полосы поглощения, характерные для фракции лигнина. Широкая полоса поглощения с максимумом при 3400 см<sup>-1</sup> обусловлена наличием ОН-групп, в том числе и фенольных, вовлеченных в водородную связь. Интенсивная полоса поглощения при 2920 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям С-Н в метильных и метиленовых группах. Кроме того, наблюдается также присутствие трех типов моноядерных арилпропановых структур: гидроксифенил- (1596 см<sup>-1</sup>), гваяцил- (1223 см<sup>-1</sup>) и сирингилпропановых (1359 см<sup>-1</sup>).

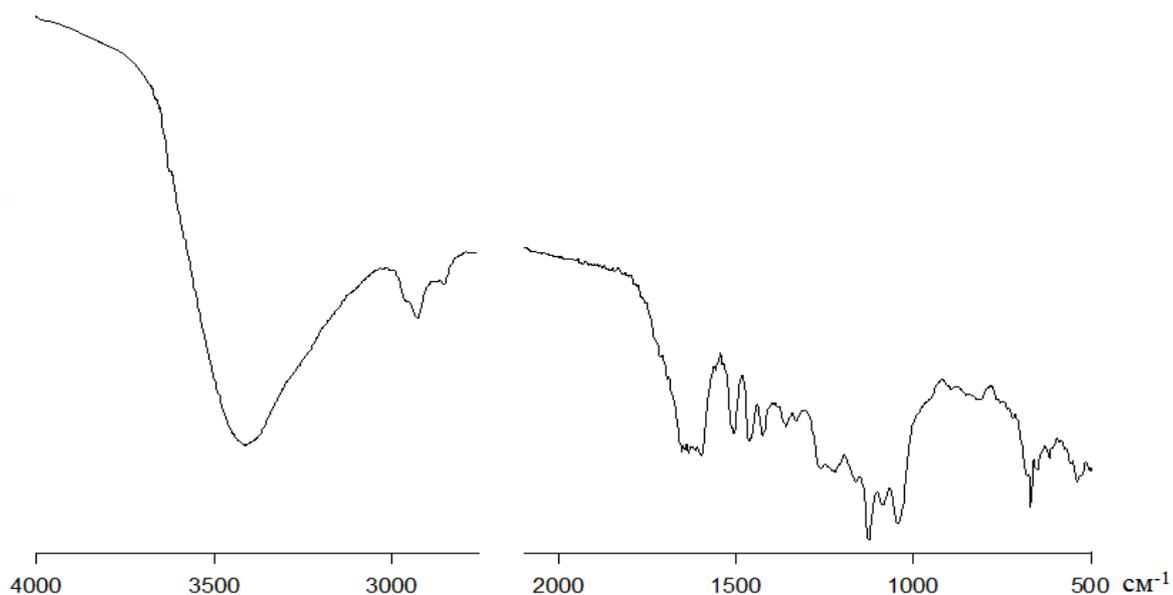
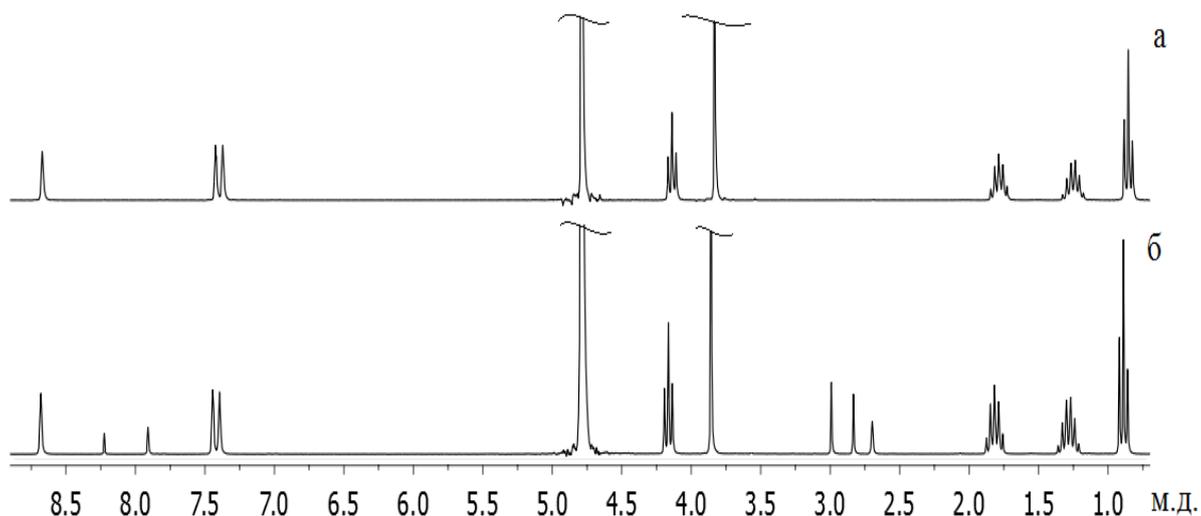


Рисунок 3.13 – ИК-спектр фракции НПФ (140 °С, 2 ч)

После выделения фракции НПФ для получения информации о примесях, присутствующих в [BMIM][Cl], был проверен сравнительный анализ ЯМР

$^1\text{H}$ -спектры исходного и использованного  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  (рисунок 3.14).



*а – исходный, б – использованный при 140 °С, 2 ч*

Рисунок 3.14 – ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$

В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрах присутствуют сигналы протонов, характерные для структурных групп исходного  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ : 0,87 м.д. ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1,31 м.д. ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1,84 м.д. ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 3,87 м.д. ( $-\text{N}_3-\text{CH}_3$ ), 4,19 м.д. ( $-\text{N}_1-\text{CH}_2-$ ), 7,42 м.д. ( $\text{H}(4,5)-\text{C}=\text{}$ ), 8,71 м.д. ( $\text{H}(2)-\text{C}=\text{}$ ). Полученные сигналы хорошо коррелируются с литературными данными [167, 168]. Наряду с ними в спектре использованного  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  обнаружено дополнительно пять сигналов, свидетельствующих о присутствии спиртов, фенолов, алифатических и ароматических углеводородов: 2,69 м.д. ( $\text{Ar}-\text{CH}_3$ ), 2,83 м.д. ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2,99 м.д. ( $\text{Alk}-\text{OH}$ ), 7,91 м.д. ( $\text{Ar}-\text{OH}$ ;  $(\text{CONH}_2)$ ) и 8,23 м.д. ( $\text{Ar}-\text{H}$ ).

Доля водорода примесей, вычисленная по ЯМР  $^1\text{H}$ -спектру, не превышает 9,0 % от общего содержания водорода в  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  (таблица 3.8).

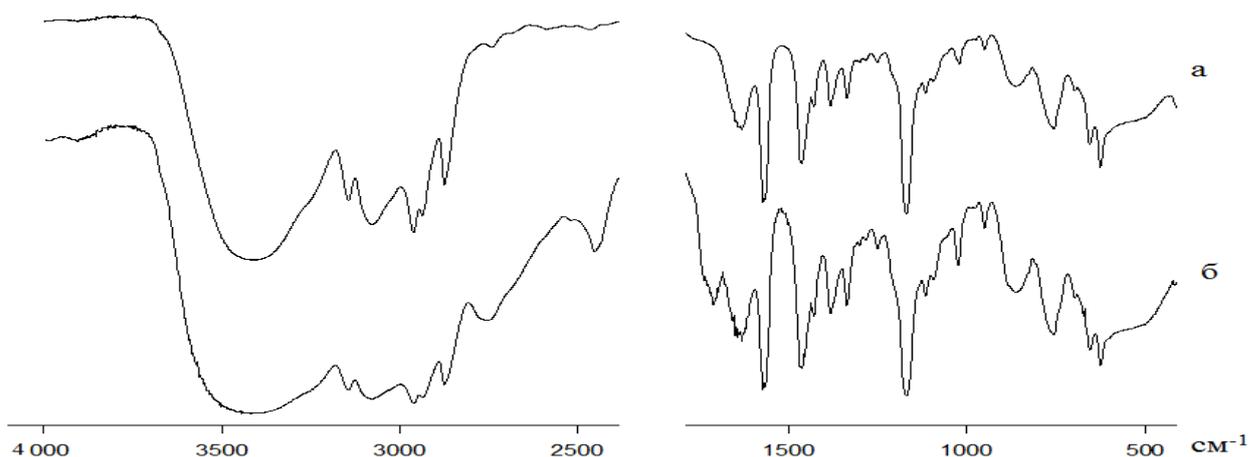
Таблица 3.8 – Относительное содержание атомов водорода из ЯМР  $^1\text{H}$ -спектров  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$

Химический сдвиг, м. д	Структурная группа	Ионная жидкость	
		исходная	после фракционирования
0,87(3)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,201	0,187
1,31(6)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,134	0,126
1,84(5)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,133	0,128
3,87(1)	$-\text{N}_3-\text{CH}_3$	0,201	0,183

## Продолжение таблицы 3.8.

Химический сдвиг, м. д	Структурная группа	Ионная жидкость	
		исходная	после фракционирования
4,19(3)	-N <sub>1</sub> -CH <sub>2</sub> -	0,134	0,130
7,42(2)	H(4,5)-C=	0,132	0,104
8,71(1)	H(2)-C=	0,065	0,053
2,69(1)	Ar-CH <sub>3</sub>	-	0,023
2,83(1)	-C≡C-H	-	0,027
2,99(1)	Alk-OH	-	0,030
7,91(1)	Ar-OH; (CONH <sub>2</sub> )	-	0,007
8,23(1)	Ar-H	-	0,003

Дополнительно состав примесей, присутствующих в ИЖ, исследовали методом ИК-спектроскопии (рисунок 3.15). В ИК-спектре исходного [BMIM][Cl] полосы поглощения при 2961 и 2873 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями, а при 1464 и 1380 см<sup>-1</sup> – деформационными колебаниями C-H-связей в метильных и метиленовых группах. Полосы поглощения при 3144, 3077 и 1633 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о присутствии C=C-связей, а при 1569 см<sup>-1</sup> – связей C=N. Полоса поглощения средней интенсивности при 860 см<sup>-1</sup> связана с валентным колебанием связей C-N. Присутствие широкой полосы поглощения с максимумом при 3414 см<sup>-1</sup> объясняют образованием соли амина с хлором [168].



*а – исходный, б – использованный при 140 °С, 2 ч*

Рисунок 3.15 – ИК-спектры [BMIM][Cl]

В ИК-спектре использованного [BMIM][Cl], кроме выше перечисленных полос, присутствует полоса поглощения при 1711 см<sup>-1</sup>, характерная для органических соединений, содержащих карбонильную группу [169]. Кроме того, наблюда-

ется повышение интенсивности и расширение полос поглощения в области 3200-2800 см<sup>-1</sup> и появление полос поглощения при 2750 и 2450 см<sup>-1</sup>. Отмеченные изменения в ИК-спектре могут быть обусловлены присутствием в ИЖ спиртов, фенолов, углеводов и карбоновых кислот, ассоциированных водородной связью, а также продуктов превращения [BMIM][Cl] [169].

### 3.1.4.1 Сверхкритическая CO<sub>2</sub>-экстракция

Экстракция диоксидом углерода выполнена при температурах в интервале 40-120 °С, давлениях в интервале 10-30 МПа и продолжительности 1 и 5 ч. Согласно полученным данным (таблица 3.9), выход экстракта определяют все три параметра, но в большей степени температура и продолжительность обработки. Установлено, что повышение температуры и продолжительности способствует извлечению низкомолекулярных соединений из [BMIM][Cl]. Максимальный выход CO<sub>2</sub>-экстракта получен при 120 °С, давлении 30 МПа и продолжительности 5 ч. Более высокие температуры экстракции вызывают сильное потемнение [BMIM][Cl].

Таблица 3.9 – Выход CO<sub>2</sub>-экстракта

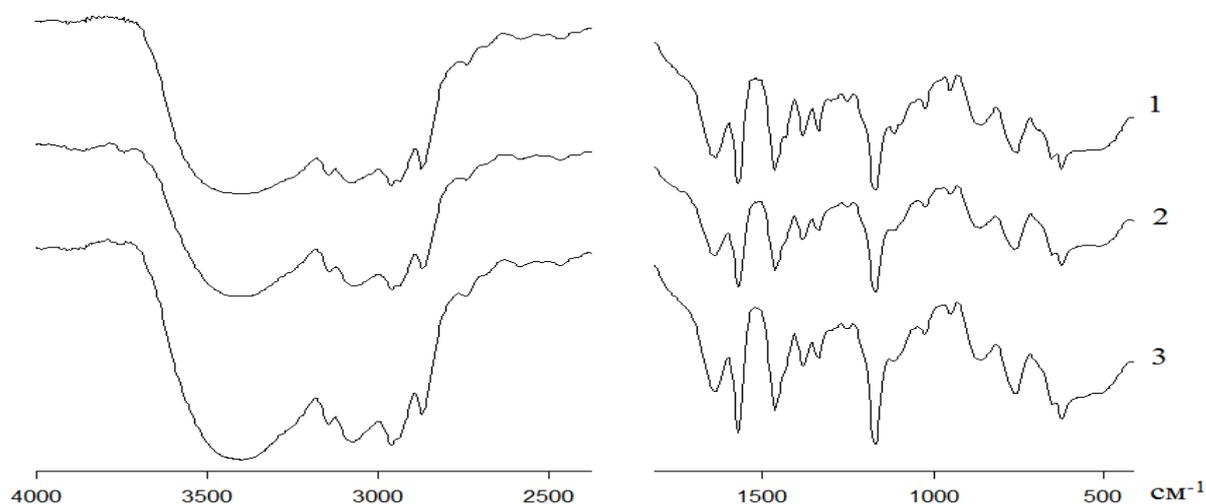
Условия экстракции, °С/МПа/ч	Выход экстракта, % а.с.м.
40/10/1	0,4
60/10/1	0,6
80/20/5	2,4
80/30/5	5,2
100/30/1	3,0
100/30/5	12,8
120/30/1	3,4
120/30/5	14,2

Общеизвестно, что ионные жидкости, содержащие в своем составе анион галогена, в том числе хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия, характеризуются высокой вязкостью [88, 170], которая возрастает с повышением концентрации хлорида [171], что существенно затрудняет извлечение экстрагируемых веществ из ИЖ. Поэтому рост выхода CO<sub>2</sub>-экстракта, наблюдаемый при увеличении температуры CO<sub>2</sub>-экстракции, может быть следствием снижения вязкости [BMIM][Cl] [172], что существенно улучшает массообмен. Кроме того, с увеличением температуры

растворимость  $\text{CO}_2$  в ИЖ также возрастает [173], что является второй причиной для повышения выхода  $\text{CO}_2$ -экстракта.

Попытка применения воды в качестве соразтворителя и для снижения вязкости  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  не обеспечила положительный эффект. При экстракции  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ , разбавленной водой (1:1 по массе), при  $100^\circ\text{C}$  (30 МПа, 1 ч) получен выход  $\text{CO}_2$ -экстракта 2,8 % а.с.м.

Согласно полученным данным экстракция  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  сверхкритическим диоксидом углерода характеризуется высокой эффективностью. ИК-спектры  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ , очищенного сверхкритическим диоксидом углерода, практически не отличаются от ИК-спектра исходного  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  (рисунок 3.16).

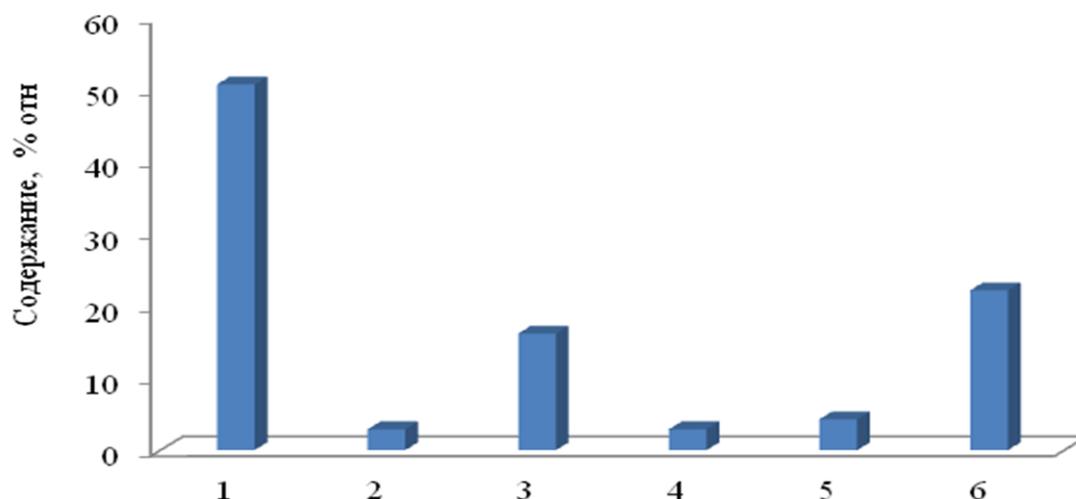


1 –  $100^\circ\text{C}/30\text{ МПа}/5\text{ ч}$ , 2 –  $120^\circ\text{C}/30\text{ МПа}/1\text{ ч}$ , 3 –  $120^\circ\text{C}/30\text{ МПа}/5\text{ ч}$

Рисунок 3. 16 – ИК-спектры  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  после экстракции сверхкритическим диоксидом углерода

После экстракции наблюдается снижение интенсивности полос поглощения при  $2750$  и  $2450\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие в ИК-спектрах полосы поглощения при  $1711\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об удалении примесей, содержащих карбонильную группу. Эти результаты подтверждаются анализом группового состава  $\text{CO}_2$ -экстракта методом ГХ-МС (рисунок 3.17).

В составе  $\text{CO}_2$ -экстракта содержатся алканы, ароматические соединения, а также карбонилсодержащие соединения (альдегиды, сложные эфиры, карбоновые кислоты) и спирты, обеспечивающие поглощение при  $1711$ ,  $2750$  и  $2450\text{ см}^{-1}$ .



*1 – алканы; 2 – ароматические соединения;  
3 – спирты; 4 – альдегиды; 5 – кислоты; 6 – сложные эфиры*

Рисунок 3.17 – Групповой состав  $\text{CO}_2$ -экстракта, выделенного из [BMIM][Cl] при 120 °C (30 МПа, 5 ч)

Значительное содержание алканов в экстракте можно объяснить их высоким сродством к диоксиду углерода.

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр [BMIM][Cl], очищенного  $\text{CO}_2$ -экстракцией, также показал большое сходство с  $^1\text{H}$ -спектром исходного [BMIM][Cl] (рисунок 3.18). В спектре наблюдаются сигналы протонов, характерные только для структурных групп исходного [BMIM][Cl].

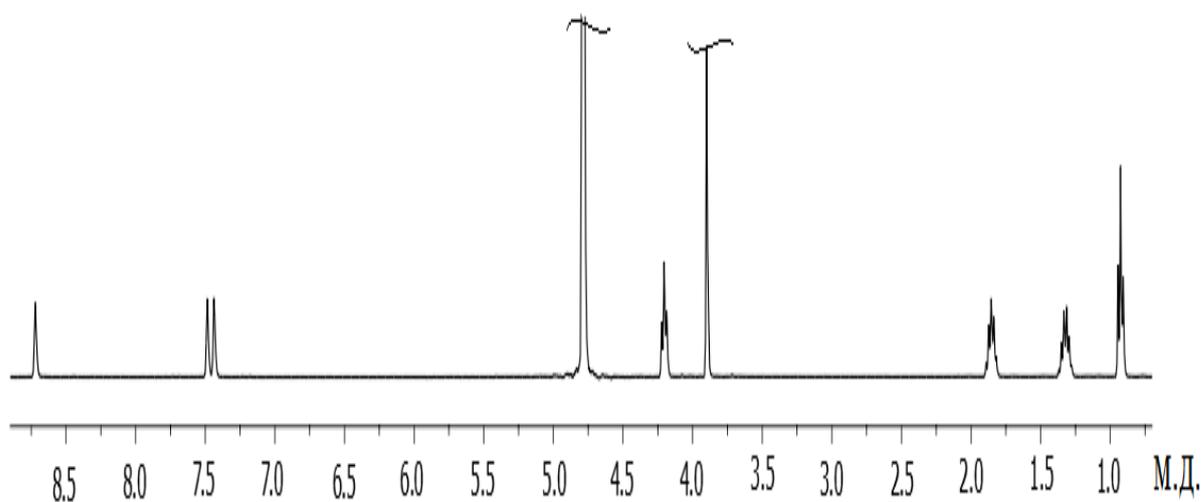


Рисунок 3.18 – ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр [BMIM][Cl] после очистки  $\text{CO}_2$ -экстракцией при 120 °C (30 МПа, 5 ч)

Исходя из относительного содержания атомов водорода в [BMIM][Cl] после экстракции (таблица 3.10) можно предположить лишь следовое количество примесей в [BMIM][Cl].

Таблица 3.10 – Относительное содержание атомов водорода в [BMIM][Cl] после сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции при 120 °С (30 МПа, 5 ч)

Химический сдвиг, м. д.	Структурная группа	Ионная жидкость	
		исходная	после CO <sub>2</sub> -экстракции
0,87(3)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0,201	0,205
1,31(6)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0,134	0,133
1,84(5)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0,133	0,135
3,87(1)	-N <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	0,201	0,205
4,19(3)	-N <sub>1</sub> -CH <sub>2</sub> -	0,134	0,134
7,42(2)	H(4,5)-C=	0,132	0,127
8,71(1)	H(2)-C=	0,065	0,061

### 3.1.4.2 Жидкостная экстракция

Для жидкостной экстракции использовали растворители, не смешивающиеся с [BMIM][Cl]: бензол, ТГФ и диоксан. Установлено, что использованные растворители по эффективности выделения низкомолекулярных продуктов фракционирования практически не различаются. Выходы экстрактов при их использовании лежат в пределах 5,6-6,0 % а.с.м. (рисунок 3.19).

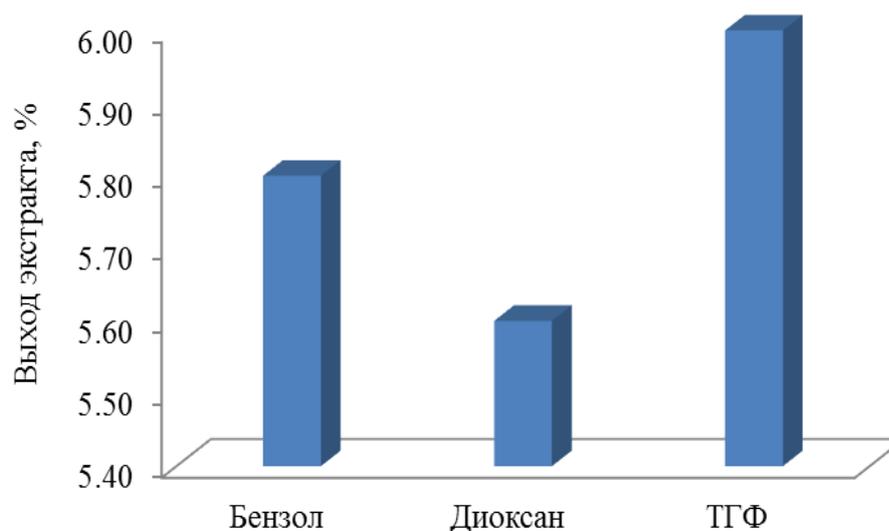


Рисунок 3.19 – Выход экстрактов при жидкостной экстракции [BMIM][Cl]

В ИК-спектрах образцов [ВМІМ][СІ], экстрагированных бензолом и диоксаном, интенсивность полос поглощения, обусловленных присутствием примесей, сохраняется (рисунок 3.20).

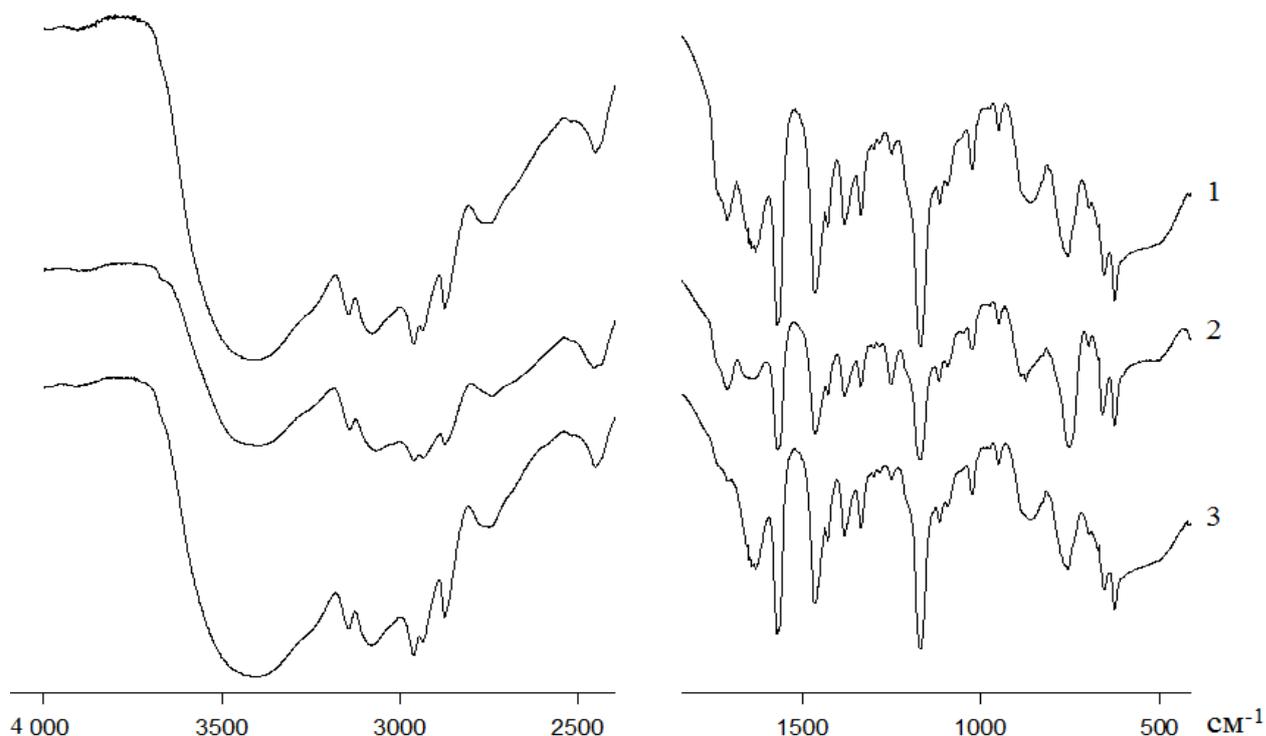
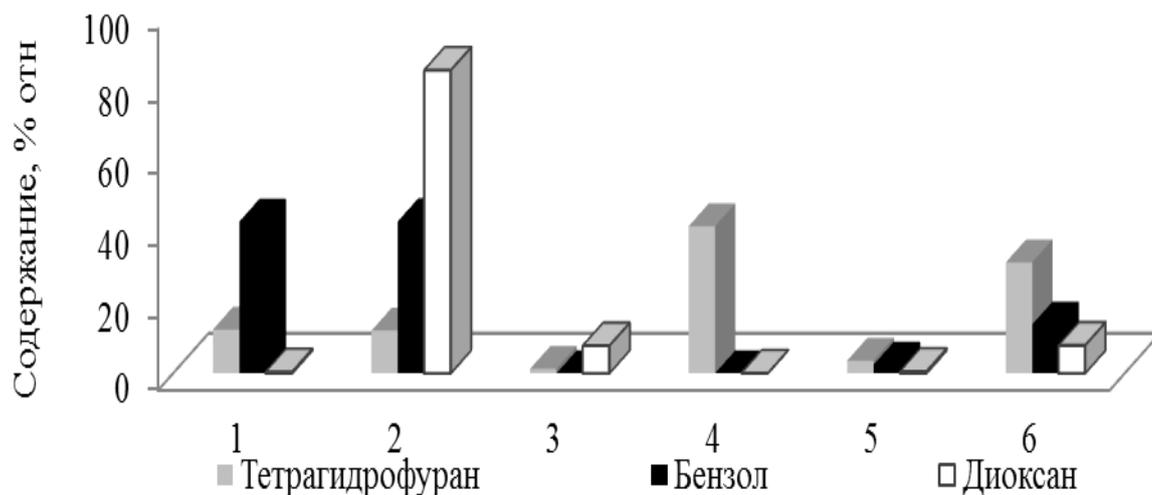


Рисунок 3.20 – ИК-спектры [ВМІМ][СІ] после жидкостной экстракции бензолом (1), диоксаном (2), ТГФ (3)

Наблюдаемое повышение интенсивности полосы поглощения  $1711\text{ см}^{-1}$  при использовании диоксана может быть связано с неполнотой его удаления.

При использовании ТГФ из ИЖ удаляются преимущественно карбонильные соединения (см. рисунок 3.20), что приводит к исчезновению полосы поглощения при  $1711\text{ см}^{-1}$ , в то время как полосы поглощения при  $2750$  и  $2450\text{ см}^{-1}$  сохраняются. Методом ГХ-МС выявлено, что бензол извлекает из ИЖ преимущественно алканы и ароматические соединения, диоксан – ароматические соединения, в составе которых в заметных количествах обнаружены ванилин и 1-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)этанон, а ТГФ – альдегиды, сложные эфиры и карбоновые кислоты (рисунок 3.21). Из минорных компонентов в бензольном экстракте присутствуют спирты и альдегиды, в диоксановом – алканы, альдегиды и карбоновые кислоты, в тетрагидрофурановом – спирты.



1 – алканы, 2 – ароматические соединения, 3 – спирты, 4 – альдегиды,  
5 – кислоты, 6 – сложные эфиры

Рисунок 3.21 – Групповой состав экстрактов, выделенных при жидкостной экстракции

Результаты сравнительного анализа эффективности использованных в работе методов экстракции, полученные методом ИК-спектроскопии, были подтверждены методом ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии (рисунок 3.22).

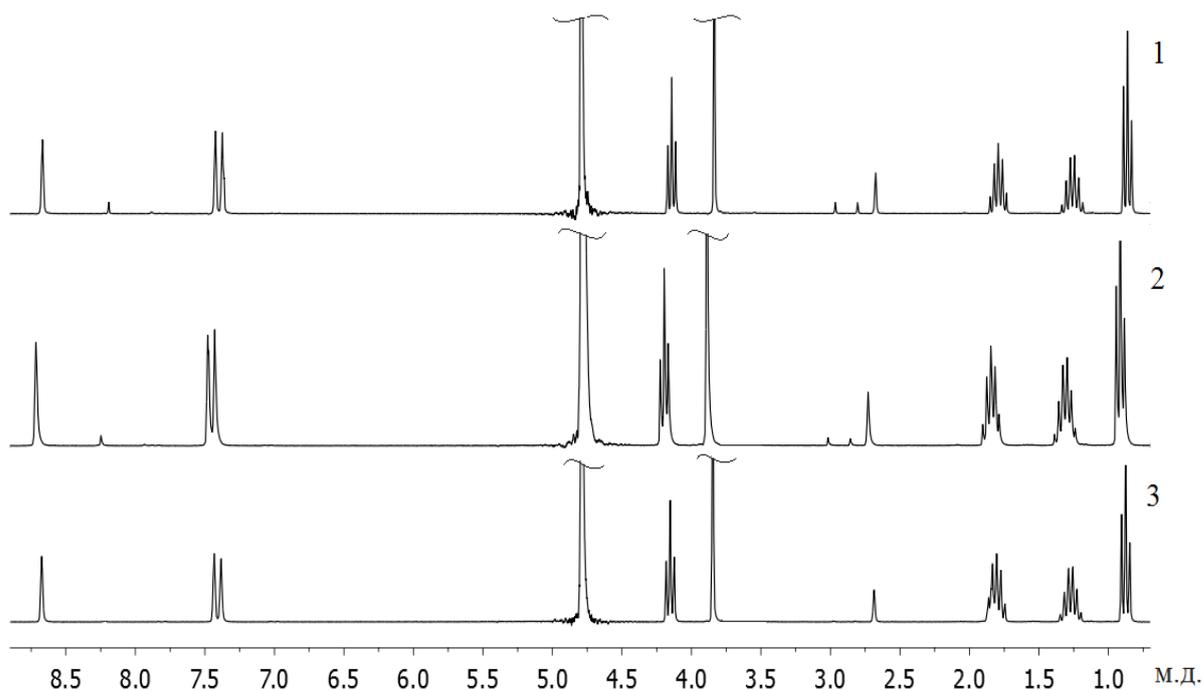


Рисунок 3.22 – ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  после жидкостной экстракции бензолом (1), диоксаном (2) и ТГФ (3)

Сигналы протонов, характерные для примесей при 2,69 м.д. (Ar-CH<sub>3</sub>), 2,83 м.д. (-C≡C-H), 2,99 м.д. (Alk-OH), и 8,23 м.д. (Ar-H), сохраняются после экстракции бензолом и диоксаном. После экстракции с использованием ТГФ в ЯМР <sup>1</sup>H-спектре очищенной ИЖ из сигналов протонов примесей сохранился лишь при 2,69 м.д. (Ar-CH<sub>3</sub>).

Согласно полученным данным (таблица 3.11), при использовании для экстракции бензола, диоксана и ТГФ доля водорода примесей снижается до 4,0, 3,2 и 2,2 % от общего содержания водорода соответственно.

Таблица 3.11 – Относительное содержание атомов водорода [BMIM][Cl] после жидкостной экстракции

Химический сдвиг, м. д.	Структурная группа	ИЖ исходная	ИЖ после экстракции		
			ТГФ	Диоксан	Бензол
0,87(3)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0,201	0,193	0,194	0,191
1,31(6)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0,134	0,130	0,130	0,127
1,84(5)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	0,133	0,166	0,128	0,126
3,87(1)	-N <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	0,201	0,189	0,196	0,192
4,19(3)	-N <sub>1</sub> -CH <sub>2</sub> -	0,134	0,134	0,131	0,128
7,42(2)	H(4,5)-C=	0,132	0,109	0,127	0,134
8,71(1)	H(2)-C=	0,065	0,056	0,062	0,062
2,69(1)	Ar-CH <sub>3</sub>	-	0,023	0,026	0,028
2,83(1)	-C≡C-H	-	-	0,002	0,004
2,99(1)	Alk-OH	-	-	0,002	0,004
8,23(1)	Ar-H	-	-	0,002	0,004

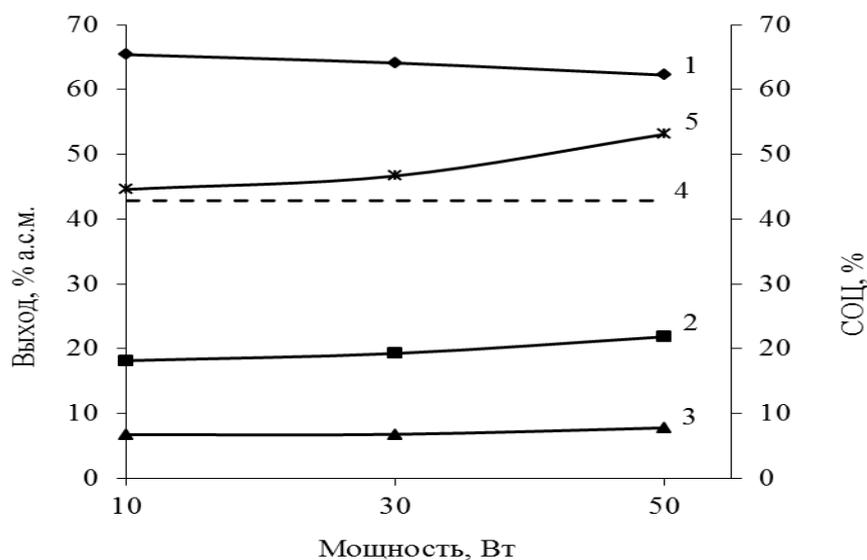
В результате выполненной работы установлено, что методы жидкостной экстракции и сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции могут быть использованы с различной эффективностью для выделения низкомолекулярных продуктов обработки соломы пшеницы из [BMIM][Cl].

Методами ГХ-МС, ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии выявлено, что экстракция растворенных в ИЖ соединений органическими растворителями позволяет существенно сократить их содержание в ИЖ, в то время как сверхкритическая CO<sub>2</sub>-экстракция практически полностью извлечь. По групповому составу низкомолекулярные продукты обработки близки экстрактивным веществам, выделяемым из соломы пшеницы экстракцией этанолом в Соклете [174].

### 3.2 Ультразвуковая термообработка соломы пшеницы в среде [BMIM][Cl]

Обработку соломы пшеницы осуществляли в среде [BMIM][Cl] при облучении ультразвуком мощностью 10, 30 и 50 Вт в интервале температур 80-140 °С в течение 5, 10 и 15 мин.

Согласно полученным данным использование ультразвука способствует увеличению СОЦ (рисунок 3.23) и уменьшению продолжительности обработки. Так, при обработке соломы при 100 °С в течение 15 мин ультразвуком мощностью 10 Вт достигнута СОЦ (44,6 %) большая, чем при обработке при этой же температуре без ультразвука в течение 60 мин (43,1 %). При повышении мощности до 50 Вт СОЦ увеличивается до 53,1 %, причем наиболее заметно это при мощности облучения более 30 Вт. При обработке соломы без ультразвука близкая степень очистки получена при 120 °С в течение 7 ч.



1 – фракция ТЦ; 2 – фракция ГЦ; 3 – фракция лигнина;  
4 – содержание целлюлозы в исходной соломе; 5 – СОЦ

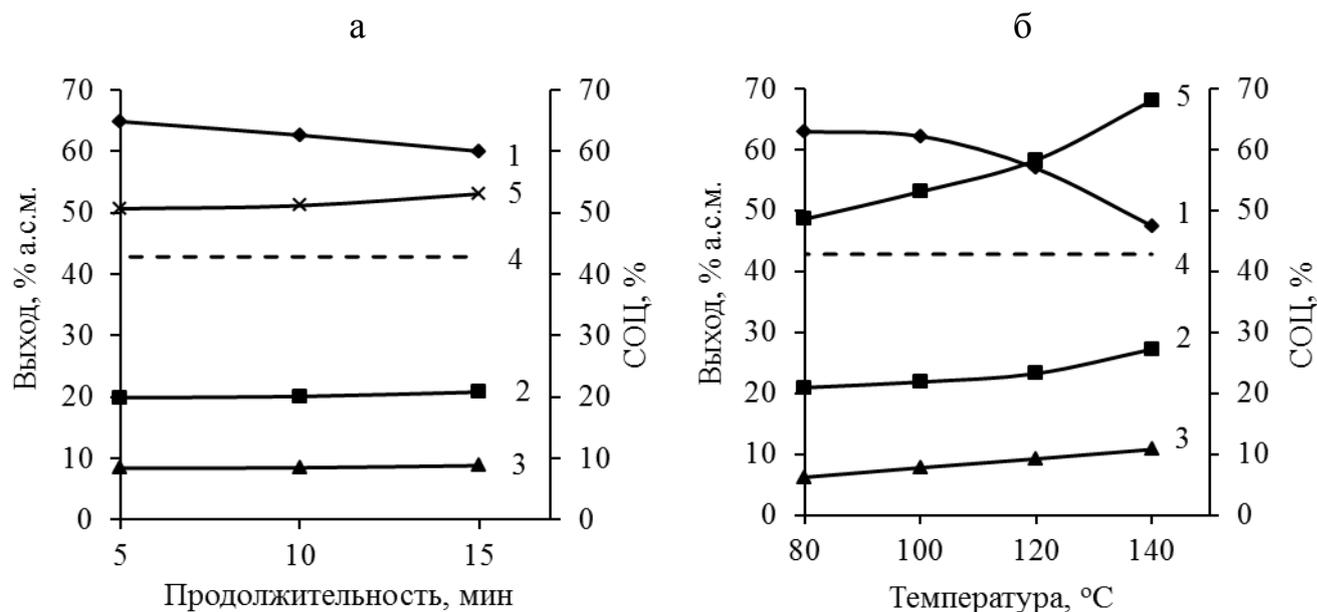
Рисунок 3.23 – Зависимость выхода фракций от мощности ультразвука при 100 °С (15 мин)

Повышение мощности ультразвука в большей степени способствует удалению примесей из биомассы соломы в составе фракции ГЦ и в меньшей степени – в составе фракции лигнина. При обработке ультразвуком мощностью 10 Вт выде-

лено около 60 % гемицеллюлозы и не более 30 % лигнина от их содержания в исходной соломе соответственно. При повышении мощности до 50 Вт выход фракции ГЦ увеличивается на 4 % , а фракции лигнина – лишь на 1 %. Более 90 % гемицеллюлозы из соломы извлекается при 140 °С уже в течение 15 мин.

Возможно, увеличение выхода фракции ГЦ при ультразвуковой обработке обусловлено более эффективным разрушением эфирных связей между лигнином и гемицеллюлозой, о присутствии которых в соломе пшеницы свидетельствуют результаты работ [45, 175]. Как следствие, если при обработке соломы при 100 °С без ультразвука в течение 1 ч выход фракции лигнина составил 5,9 %, то при использовании ультразвука мощностью 10 Вт выход ее возрастает до 6,7 % уже за 15 мин, а при повышении мощности до 50 Вт – до 7,8 %. Максимальный выход фракции лигнина в исследуемых условиях, составляющий 10,8 %, был получен при 140 °С (15 мин, 50 Вт).

Более выраженное влияние на СОЦ оказывает температура (рисунок 3.24б). Отмечено, что увеличение СОЦ в диапазоне температуры 80-120 °С (30 Вт) в равной степени зависит от удаления гемицеллюлозы и лигнина, а при 140 °С вызвано прежде всего удалением гемицеллюлозы.



1 – фракция ТЦ; 2 – фракция ГЦ; 3 – фракция лигнина;  
4 – содержание целлюлозы в исходной соломе; 5 – СОЦ

Рисунок 3.24 – Зависимость выхода фракций от продолжительности (120 °С, 30 Вт) (а) и температуры обработки (15 мин, 50 Вт) (б)

Влияние температуры обработки на СОЦ проявляется и при сравнительном анализе элементного состава фракции ТЦ. При повышении температуры наблюдается рост степени насыщенности фракции водородом и снижение – ее степени окисленности (рисунок 3.25 а), что может быть вызвано удалением ароматических соединений остаточного лигнина. Аналогичные изменения значений  $(H/C)_{ат}$  и  $(O/C)_{ат}$  наблюдаются и при повышении продолжительности обработки, но они менее выражены.

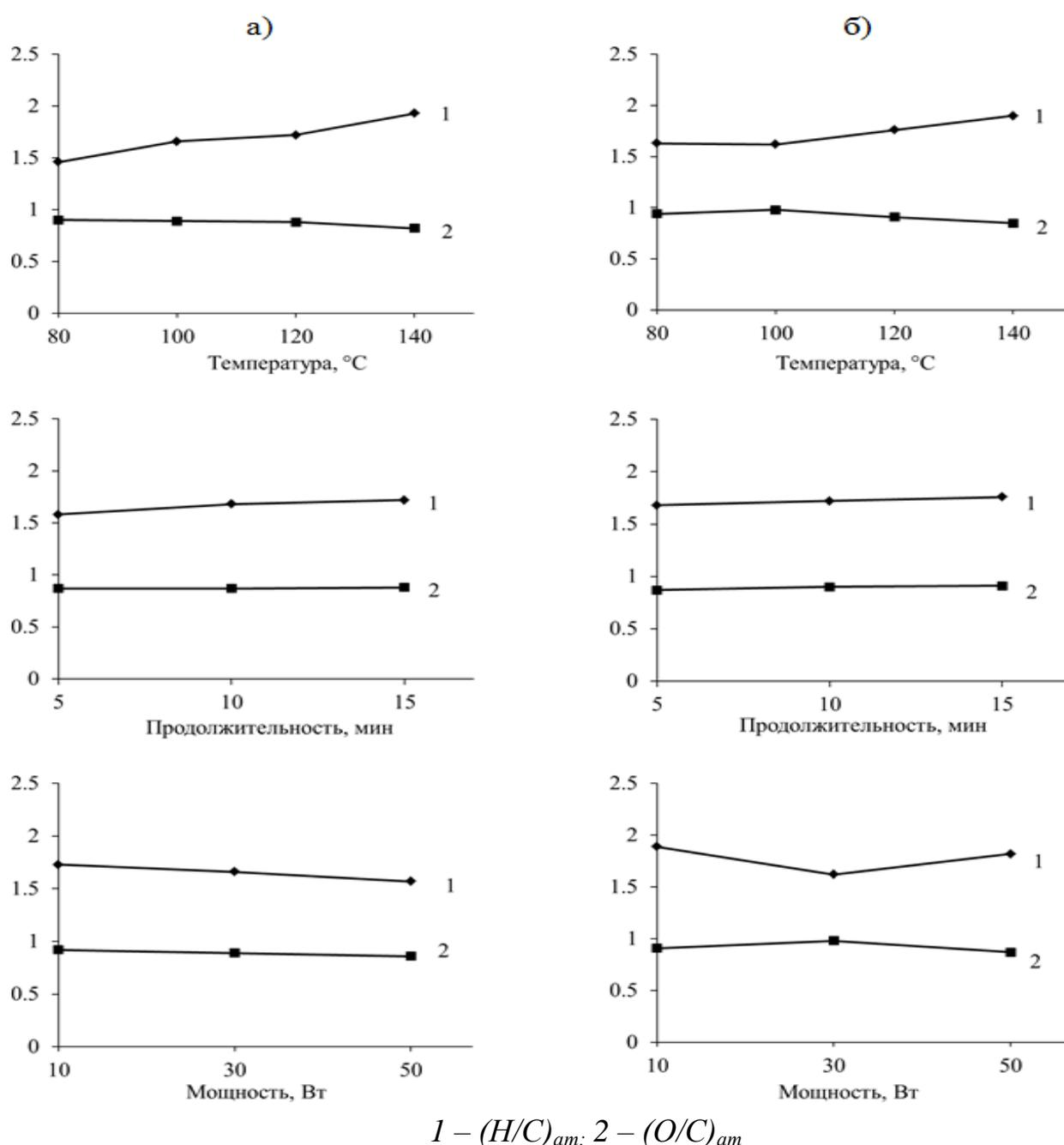
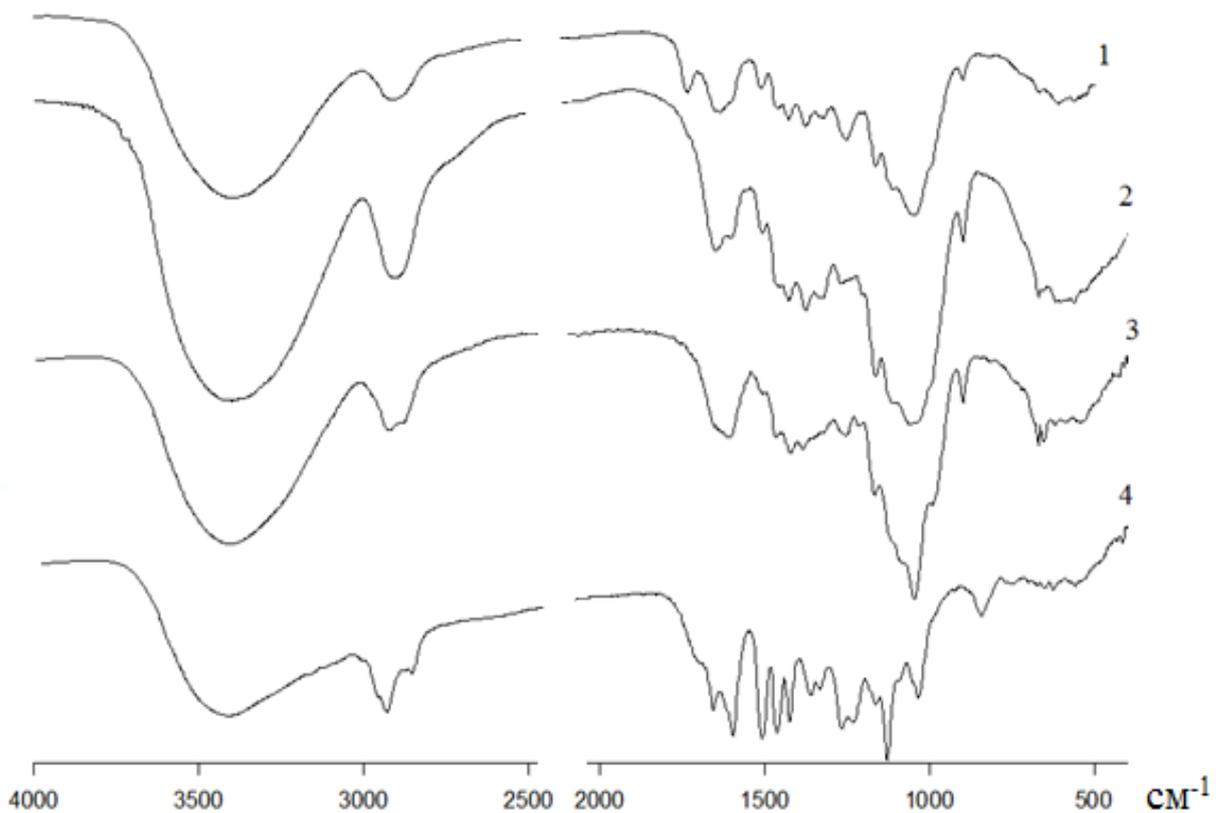


Рисунок 3.25 – Зависимость  $(H/C)_{ат}$  и  $(O/C)_{ат}$  фракций ТЦ (а) и ГЦ (б) от температуры (30 Вт, 15 мин), продолжительности (120 °С, 30 Вт) и мощности ультразвука (100 °С, 15 мин)

Как уже отмечалось, повышение мощности ультразвука в большей степени способствует удалению гемицеллюлоз, что привело к незначительному снижению степени насыщенности водородом фракции ТЦ.

Об удалении гемицеллюлоз и лигнина при термообработке с ультразвуком свидетельствует сравнительный анализ ИК-спектров исходной соломы и фракций ТЦ (рисунок 3.26). В частности, отсутствие интенсивной полосы поглощения с максимумом при  $1724\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре фракции ТЦ указывает на удаление карбонильных групп, характерных для гемицеллюлоз, входящих в состав соломы [150].



*1 – исходная солома, 2 – фракция ТЦ, 3 – фракция ГЦ, 3 – фракция лигнина*

Рисунок 3.26 – ИК-спектр исходной соломы и фракций, выделенных при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (15 мин, 50 Вт)

Анализ ИК-спектров фракций ТЦ, полученных в исследуемом интервале температур, свидетельствует о нарушении прочности сетки водородных связей в макромолекулах целлюлозы при обработке ультразвуком. Причем это имеет место, как при повышении температуры, так и мощности ультразвуковой обработки (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Изменение отношения интенсивностей поглощения фракций технической целлюлозы

Условия, °С/мин/Вт	A <sub>3400</sub> /A <sub>2900</sub>	Условия, °С/мин/Вт	A <sub>3400</sub> /A <sub>2900</sub>
80/15/30	1,94	80/15/50	1,84
100/15/30	1,85	100/15/50	1,77
120/15/30	1,83	120/15/50	1,80
140/15/30	1,88	140/15/50	1,89

Данные таблицы 3.12 позволяют предположить, что техническая целлюлоза, обработанная ультразвуком в среде [BMIM][Cl] в интервале температур 80-140 °С, характеризуется ослабленной сеткой водородных связей, что может повлиять на ее свойства, в частности, на реакционную способность при кислотном и ферментативном гидролизе. Действительно, при кислотном гидролизе трифторуксусной кислотой фракции ГЦ, выделенной после ультразвуковой обработки соломы в относительно мягких условиях при 100 °С (15 мин, 50 Вт) (таблица 3.13), выход сахаров составил 38,1 % а.с.м. С учетом фракции ГЦ, выделенной в аналогичных условиях, суммарный выход сахаров превысил 55 % а.с.м., в то время как при гидролизе исходной соломы был не более 34 % а.с.м.

Таблица 3.13 – Состав моносахаридов гидролизатов фракций полисахаридов, выделенных после ультразвуковой термообработки при 100 °С (15 мин, 50 Вт)

Фракция	Выход фракции, % а.с.м.	Моносахариды, % масс.				
		Ara	Xyl	Man	Gal	Glc
Фракция ГЦ	63,6	5,90	27,30	0,44	2,09	24,10
Фракция ГЦ	20,7	7,10	67,80	0,19	1,65	4,80

На долю полисахаридов, способных гидролизироваться раствором трифторуксусной кислоты, в составе фракции ГЦ приходится около 60 % масс. В составе моносахаридов гидролизата фракции наряду с глюкозой отмечено относительно высокое содержание ксилозы и арабинозы, что указывает на присутствие во фракции гемицеллюлоз. Во фракции ГЦ последние являются основными моносахаридами, так как содержание глюкозы в гидролизате фракции не превышает 5 %. В составе фракции ГЦ более 80 % масс. приходится на полисахариды, способные гидролизироваться раствором трифторуксусной кислоты, с образованием арабино-

зы, ксилозы, глюкозы, маннозы и галактозы.

Максимальная степень очистки фракции ТЦ от гемицеллюлоз и лигнина (68,1 %) была получена при облучении ультразвуком мощностью 50 Вт при 140 °С в течение 15 мин. При этом выход фракции составил 47,5 % и был близок содержанию целлюлозы в исходной соломе. В этих условиях удалось выделить более 25 % а.с.м. фракции ГЦ и около 10 % а.с.м. фракции лигнина.

По элементному составу выделенные фракции ГЦ практически не отличаются от фракции ТЦ (таблица 3.14). Зависимости изменения их степени насыщенности водородом и степени окисленности от температуры, продолжительности и мощности ультразвука (рисунок 3.24б) также аналогичны, полученным для фракции ТЦ.

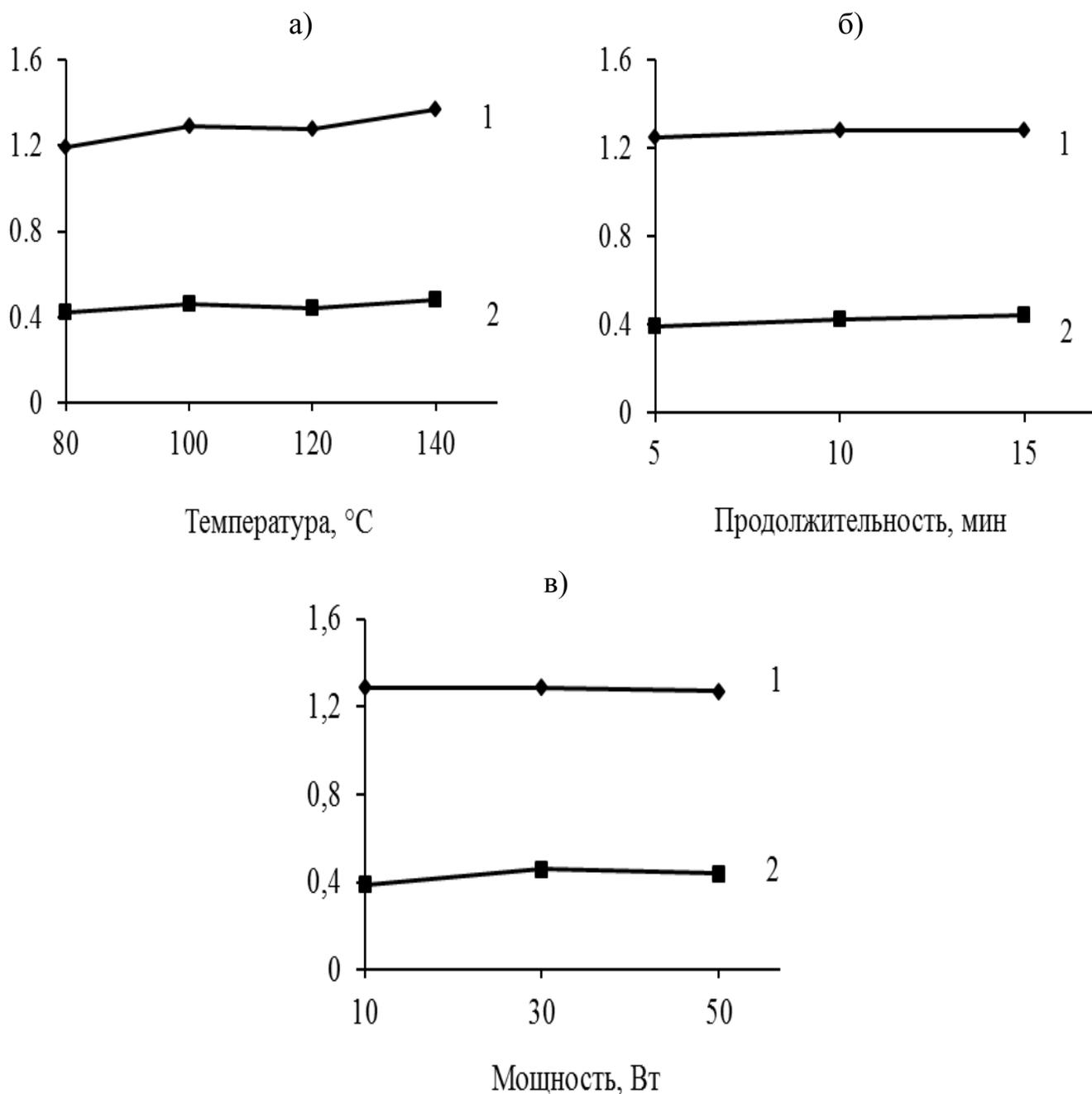
Таблица 3.14 – Элементный состав фракций (100 °С, 15 мин, 50 Вт)

Фракция	Элементный состав, %			(O/C) <sub>ат</sub>	(H/C) <sub>ат</sub>	Структурная единица
	C	H	O <sub>d</sub>			
Фракция ТЦ	43,8	6,5	49,4	0,85	1,79	C <sub>6</sub> H <sub>10,7</sub> O <sub>5,1</sub>
Фракция ГЦ	42,9	6,2	50,2	0,88	1,74	C <sub>5</sub> H <sub>8,7</sub> O <sub>4,4</sub>
Фракция лигнина	58,1	6,6	34,9	0,45	1,37	C <sub>9</sub> H <sub>12,4</sub> O <sub>4,1</sub>

По элементному составу фракции лигнина, выделенные с использованием ультразвука, не отличаются от фракций, полученных при термообработке. Они характеризуются меньшими значениями (H/C)<sub>ат</sub> и (O/C)<sub>ат</sub> в сравнении с фракциями полисахаридов, выделенными в аналогичных условиях.

Наблюдаемое повышение значения (H/C)<sub>ат</sub> в интервале 80-140 °С может быть следствием накопления в составе фракции алкилароматических структур, а значений (O/C)<sub>ат</sub> – протекания реакций окисления (рисунок 3.27а,б). Аналогичные изменения этих показателей происходят и при повышении мощности облучения (рисунок 3.27в).

По данным функционального анализа значительная часть кислорода фракции лигнина, выделенной после обработки при 100 °С (50 Вт, 15 мин), находится в метоксильных группах, на долю которых приходится 14,3 % на фракцию. Наряду с ними присутствуют фенольные ОН-группы (5,7 %) и карбоксильные группы (1,5 %).



1 –  $(H/C)_{at}$ , 2 –  $(O/C)_{at}$

Рисунок 3.27 – Зависимость  $(H/C)_{at}$  и  $(O/C)_{at}$  фракции лигнина от температуры (а) (30 Вт, 15 мин), продолжительности (б) (120 °C, 30 Вт) и мощности ультразвука (в) (100 °C, 15 мин)

Анализ ИК-спектра фракции лигнина (рисунок 3.25), выделенного после обработки ультразвуком, подтверждает преобладающее содержание гидроксифенилпропановых структур. Соотношение интегральных интенсивностей полос поглощения  $1594\text{ см}^{-1}$  (H-тип),  $1226\text{ см}^{-1}$  (G-тип) и  $1358\text{ см}^{-1}$  (S-тип) равно  $1,7:1,5:1,0$ .

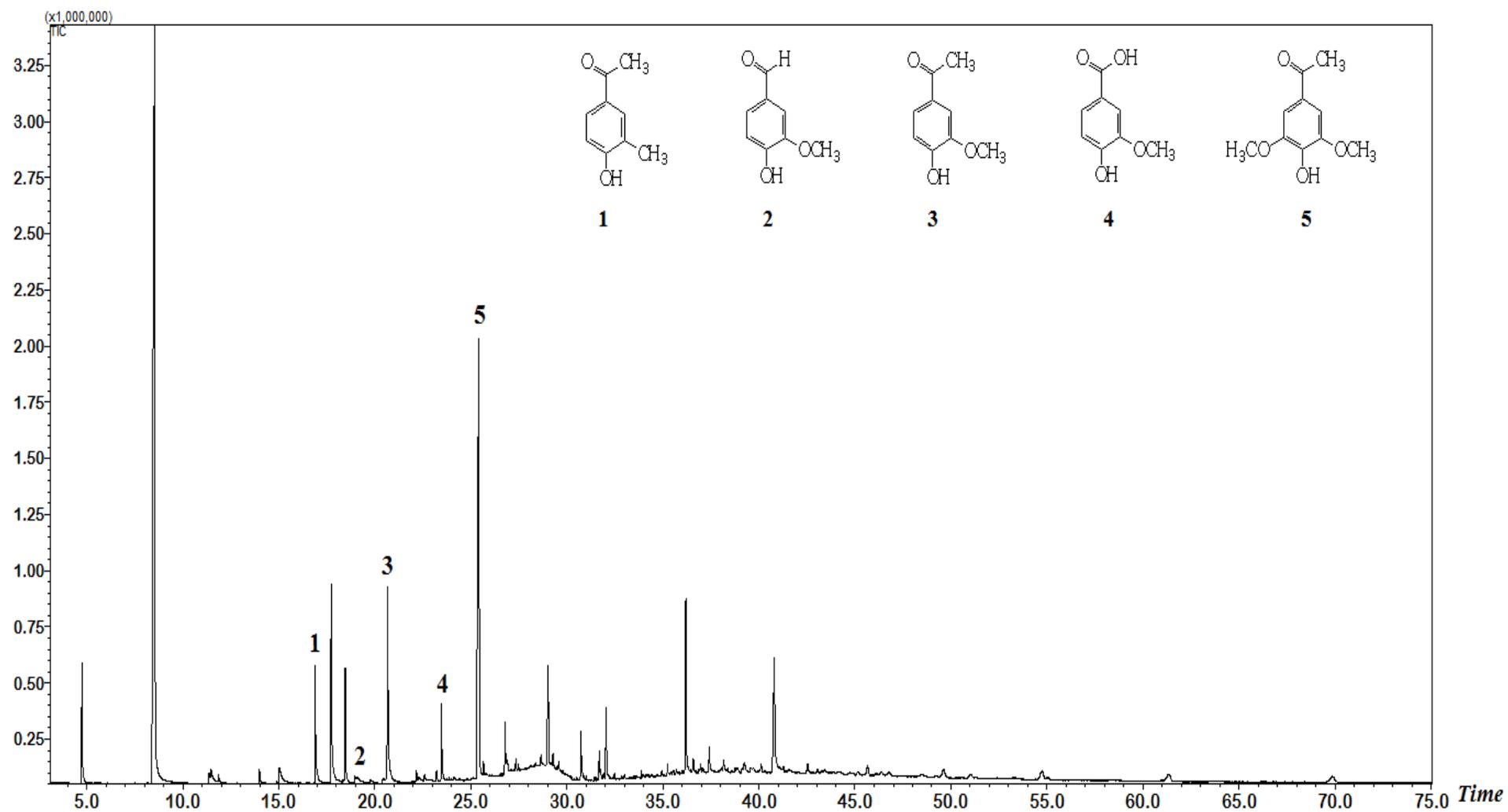
Ароматическая природа фракции лигнина подтверждена окислением ее нитробензолом в щелочной среде. В составе продуктов окисления присутствуют представители фенолов H-, G- и S-типа: 4-гидрокси-3-метилацетофенон, ванилин, ванилиновая кислота, ацетованилон, ацетосирингон (рисунок 3.28).

В качественном отношении наиболее представительны гваяцильные фенолы, в количественном – представитель сиригильных фенолов ацетованиллон. На его долю приходится более 60 % от суммарного содержания идентифицированных ароматических соединений.

Таким образом, установлено, что использование ультразвука при термообработке соломы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия способствует увеличению СОЦ, снижению температуры и продолжительности процесса. Независимо от температуры получен более высокий выход фракций ГЦ и лигнина в сравнение с аналогичными температурными условиями обработки без ультразвука, что может быть следствием интенсификации массопереноса.

Повышение мощности ультразвука в большей степени способствует удалению примесей из биомассы соломы в составе фракции ГЦ и в меньшей – в составе фракции лигнина. Максимальная СОЦ (68,1 %) была получена при облучении ультразвуком мощностью 50 Вт при 140 °С в течение 15 мин. В этих условиях из соломы извлекается более 90 % гемицеллюлоз.

По данным ИК-спектроскопии и элементного анализа использование ультразвука практически не влияет на химический состав фракций, что возможно при условии, когда увеличение их выхода обусловлено извлечением более высокомолекулярных компонентов. Наблюдаемое повышение степени насыщенности водородом и степени окисленности во фракциях полисахаридов при увеличении температуры обработки может быть связано с удалением ароматических соединений остаточного лигнина.



*1 – 4-гидрокси-3-метилацетофенон, 2 – ванилин, 3 – ацетованилон, 4 – ванилиновая кислота, 5 – ацетосирингон*

Рисунок 3.28 – Хроматограмма продуктов окисления фракции лигнина нитробензолом

### 3.3 Ферментативный гидролиз фракций полисахаридов

#### 3.3.1 Влияние условий термообработки в среде [BMIM][Cl] на эффективность ферментативного гидролиза

Для оценки эффективности предобработки соломы в среде [BMIM][Cl] и определения оптимальных условий обработки, обеспечивающих максимальный выход сахаров, проводили ферментативный гидролиз выделенных фракций полисахаридов и исходной соломы с использованием ферментного препарата Целлюкс А. Эксперимент выполнен в течение 4 и 48 ч в среде ацетатного буфера (pH 4,7-4,9).

Выход редуцирующих веществ после ферментативного гидролиза исходной соломы в течение 4 ч составил 6,3 % а.с.м., в течение 48 ч – 11,5 % а.с.м., что в три раза ниже выхода сахаров после кислотного гидролиза соломы трифторуксусной кислотой. Относительно низкий выход сахаров из соломы при ферментализации обусловлен, прежде всего, наличием в ней лигнина и других соединений, затрудняющих доступ ферментов к полисахаридам [176].

Согласно данным таблицы 3.1 повышение температуры и продолжительности термообработки соломы в среде [BMIM][Cl] сопровождается удалением лигнина и гемицеллюлозы из фракции ТЦ, что нашло отражение в результатах ферментативного гидролиза, даже при коротком времени гидролиза (рисунок 3.29).

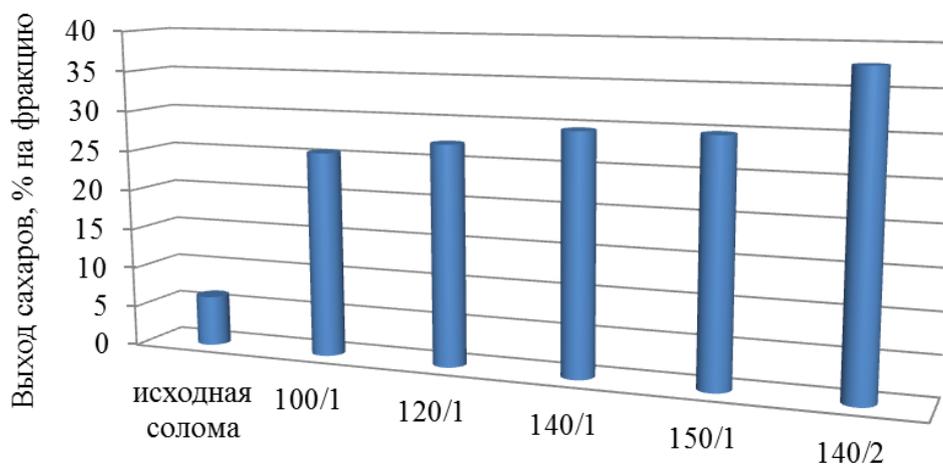


Рисунок 3.29 – Выход сахаров при 4-х часовом ферментализации фракции технической целлюлозы

Выход сахаров из фракции ТЦ, выделенной после термообработки при 100 °С (1 ч), увеличился почти в 4 раза, в сравнение с выходом из соломы. С ростом температуры обработки от 100 до 150 °С (1 ч) и с повышением продолжительности до 2 ч выход сахаров повышается, но остается ниже выхода после кислотного гидролиза.

Увеличение продолжительности ферментативного гидролиза фракции ТЦ до 48 ч приводит к повышению выхода сахаров (таблица 3.15). Для фракций ТЦ, выделенных из соломы после обработки в интервале 100-150 °С (1 ч), он возрастает в 3 раза по сравнению с исходной соломой. При этом доля полисахаридов фракции, способных к ферментативному гидролизу, повышается с 53 до 72 %, а после обработки при 140 °С (2 ч) – до 83 %. Как следствие, несмотря на снижение выхода фракции ТЦ с повышением температуры и продолжительности обработки, выход сахаров немного увеличивается, достигая максимального значения 37,6 % а.с.м. при 140 °С (2 ч).

Таблица 3.15 – Выход сахаров ферментативного гидролиза фракций полисахаридов (48 ч)

Условия обработки соломы, °С/ч	Фракция ТЦ, %		Фракция ГЦ, %		Суммарный выход, % а.с.м
	на фракцию	от а.с.м.	на фракцию	от а.с.м.	
100/1	52,59	32,74	70,35	12,75	45,49
120/1	56,11	34,00	83,67	16,82	50,81
140/1	60,95	31,88	83,66	20,58	52,46
150/1	72,18	35,40	84,61	22,01	57,40
140/2	82,95	37,58	83,89	23,18	60,76

Выход сахаров из фракций ГЦ, которую относят к легкогидролизуемым полисахаридам, независимо от температуры и продолжительности обработки соломы выше, чем у выделенных в этих же условиях фракций ТЦ. Доля полисахаридов, способных к ферментативному гидролизу, во фракции ГЦ с повышением температуры изменяется в пределах от 70 до 85 %, что выше, чем во фракциях ТЦ, выделенных в аналогичных условиях и близко содержанию полисахаридов по данным кислотного гидролиза фракции (таблица 3.5).

В пересчете на а.с.м. наименьший выход сахаров был получен при фермен-

толизе фракции, полученной при 100 °С (1 ч). При повышении температуры обработки соломы выход сахаров из фракции ГЦ увеличивается практически в 2 раза. Максимальный выход, составивший 23,2 % а.с.м., получен при 140 °С (2 ч).

Наибольший суммарный выход сахаров из полисахаридов соломы пшеницы получен после ее обработки в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия при 140 °С в течение 2 ч. Он более чем в пять раз превышает выход сахаров ферментного гидролиза необработанной соломы.

### **3.3.2 Влияние условий ультразвуковой термообработки в среде [BMIM][Cl] на эффективность ферментативного гидролиза**

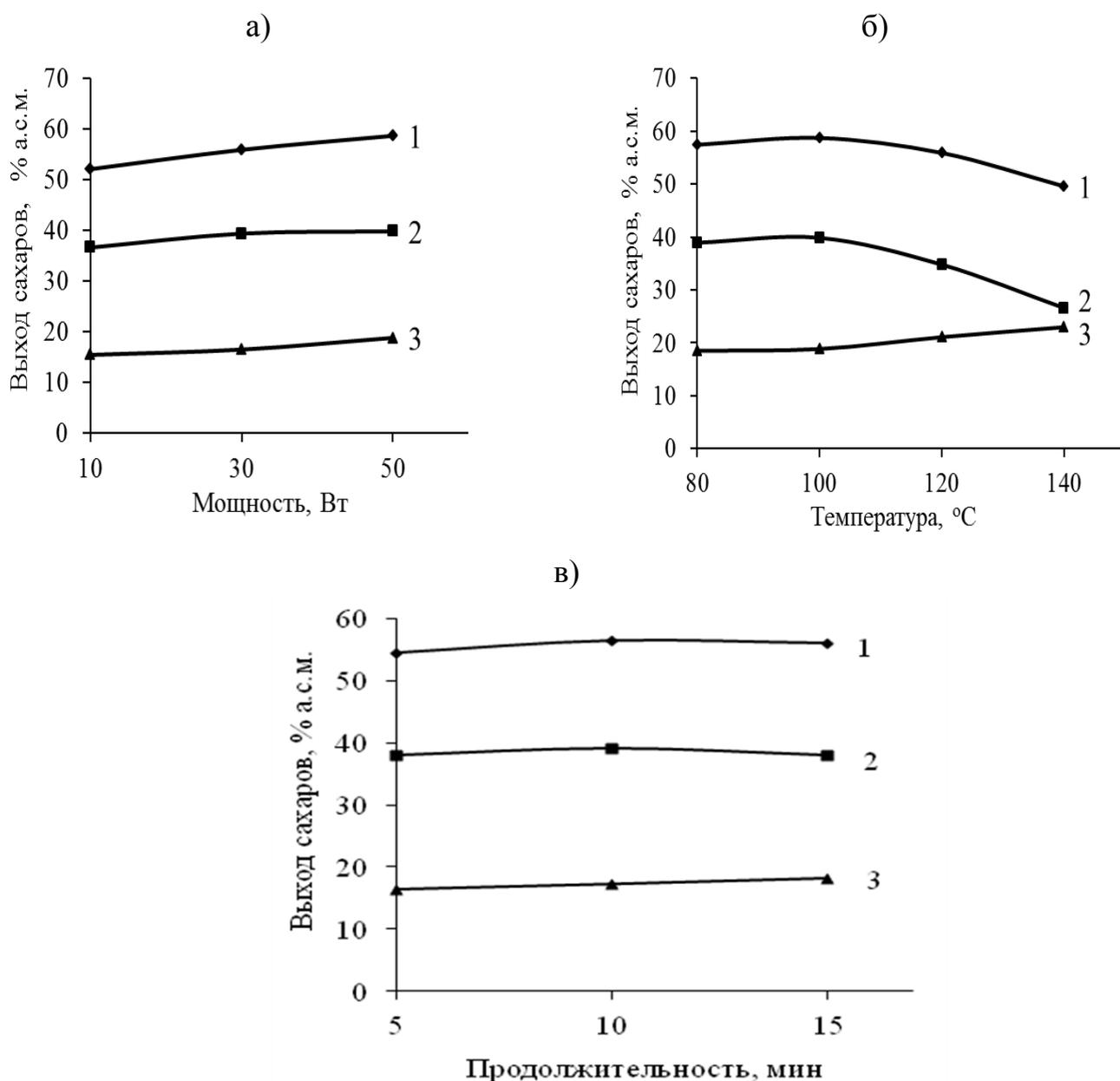
Применение ультразвука в сочетании с [BMIM][Cl] позволило не только сократить продолжительность и температуру термообработки соломы пшеницы, но и повысить реакционную способность выделенных фракций полисахаридов в условиях ферментализации. Фракции полисахаридов гидролизуются ферментами с большей эффективностью, чем исходная солома и фракции полисахаридов, выделенные после термообработки.

Независимо от условий обработки повышенной реакционной способностью в условиях ферментализации обладают фракции ГЦ. Благодаря использованию ультразвука доля полисахаридов, способных гидролизироваться ферментами, во фракции выше, чем после термообработки и составляет 83-90 % (16-23 % а.с.м.).

Выделенные в условиях эксперимента фракции ТЦ характеризуются меньшей реакционной способностью в условиях ферментативного гидролиза. Выход сахаров изменяется от 56 до 64 % на фракцию или 27-40 % а.с.м. Тем не менее, имея более высокий выход, фракция ТЦ обеспечивает больший выход сахаров в пересчете на исходную солому, чем фракция ГЦ.

При термообработке при 100 °С (15 мин) с увеличением мощности ультразвука от 10 до 50 Вт выход сахаров из фракций полисахаридов возрастает (рисунок 3.30а). В то время как при повышении температуры обработки рост выхода сахаров наблюдается только для фракции ГЦ (рисунок 3.30б). Совместное влияние температуры и мощности 50 Вт вызывает снижение выхода сахаров из фрак-

ции ТЦ. Наиболее заметно это проявляется при температурах выше 120 °С. Как следствие, суммарный выход сахаров из фракций полисахаридов снижается. Изменение продолжительности ультразвуковой обработки при 120 °С (30 Вт) не оказывает влияния на эффективность ферментативного гидролиза фракций полисахаридов (рисунок 3.30в).



1 – суммарный выход, 2 – фракция ТЦ, 3 – фракция ГЦ

Рисунок 3.30 – Зависимость выхода сахаров ферментативного гидролиза полисахаридов от мощности ультразвука (а) (100 °С, 15 мин), температуры (б) (50 Вт, 15 мин) и продолжительности (в) (120 °С, 30 Вт)

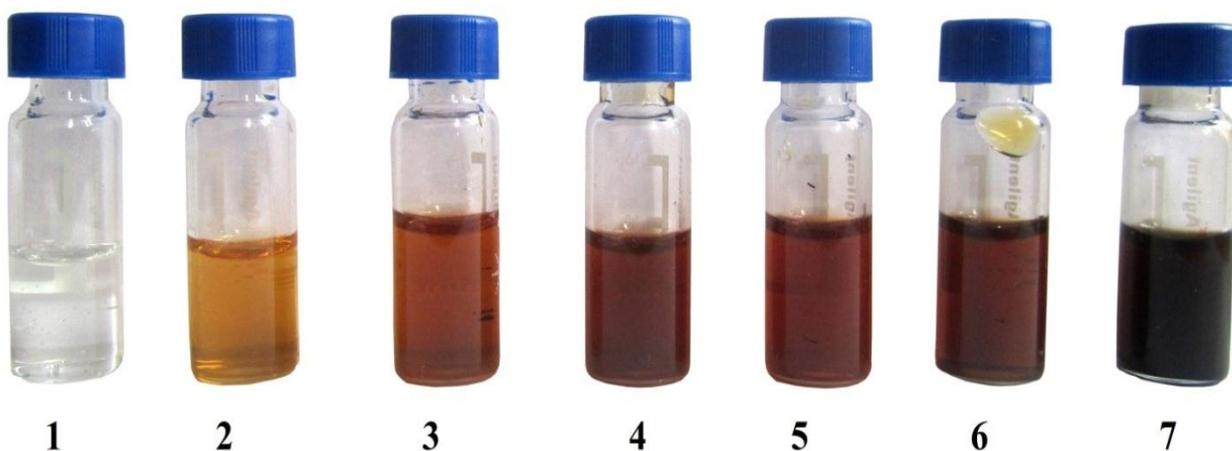
Наибольший суммарный выход сахаров (58,7 % а.с.м.) был получен из фракций полисахаридов, выделенных после обработки соломы ультразвуком

мощностью 50 Вт при 100 °С в течение 15 мин. В пересчете на полисахариды соломы выход сахаров составил 80 % от теоретически возможного. При термообработке соломы в среде ИЖ без ультразвука близкий выход сахаров был получен при 140 °С за 2 ч.

Таким образом, ультразвуковая обработка соломы пшеницы в среде [BMIM][Cl] обеспечивает увеличение общего выхода сахаров ферментолиза полисахаридов в 5 раз. Максимальный выход сахаров из фракции ГЦ получен при 140 °С (50 Вт, 15 мин), а из фракции ТЦ – при 100 °С (50 Вт, 15 мин).

### 3.4 Регенерация [BMIM][Cl] для повторного использования

Исходный хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия является бесцветной жидкостью. После использования он приобретает янтарный цвет, который с повышением температуры и продолжительности обработки темнеет (рисунок 3.31). Изменение цвета, вероятно, обусловлено присутствием в [BMIM][Cl] продуктов фракционирования биомассы соломы и продуктов их термических превращений, в частности, продуктов реакции меланоидинообразования и дегидратации.



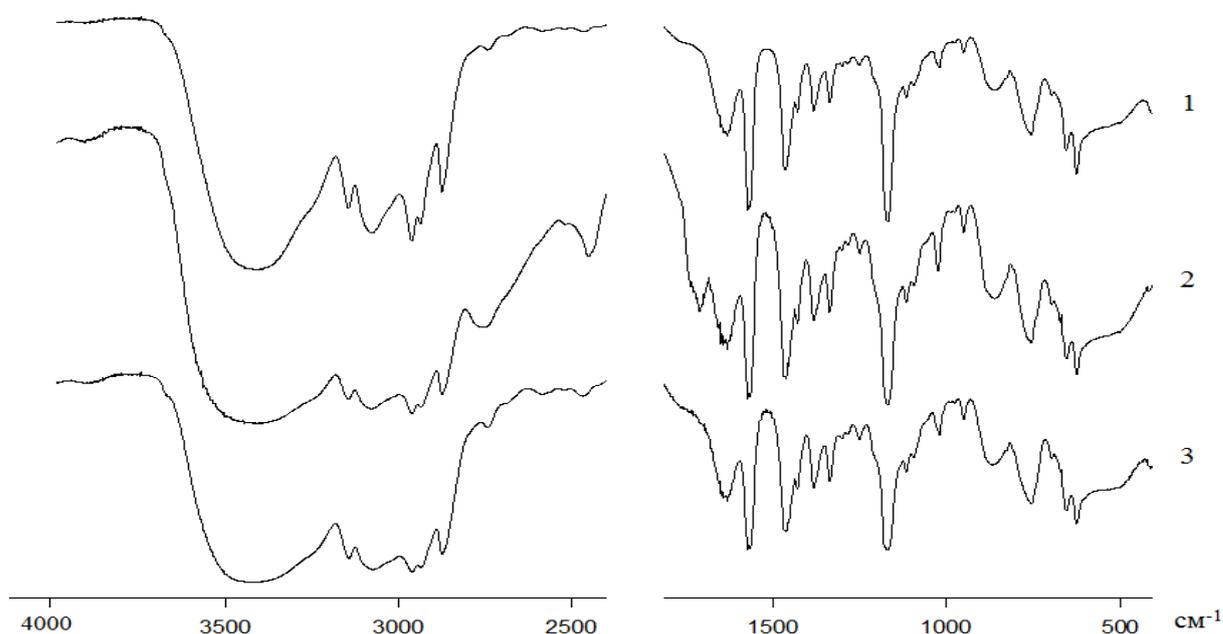
*1 – исходный, 2 – при 100 °С (1 ч), 3 – при 120 °С (1 ч), 4 – при 140 °С (1 ч), 5 – при 150 °С (1 ч), 6 – при 140 °С (2 ч), 7 – при 140 °С (5 ч)*

Рисунок 3.31 – Изменение цвета [BMIM][Cl] с увеличением температуры и продолжительности термообработки

Для регенерации [BMIM][Cl] после выделения фракции НПФ наряду с методами жидкостной экстракции органическими растворителями (бензол, диоксан,

ТГФ) и сверхкритической  $\text{CO}_2$ -экстракции (см. раздел 3.1.4) использовали метод адсорбции на активированном угле. При этом низкомолекулярные продукты адсорбировались и оставались в слое активированного угля.

Адсорбцию проводили для ИЖ, использованной при термообработке соломы при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. После обработки активированным углем выход очищенной ИЖ составил 87,6 %. Она имела цвет близкий цвету исходной ИЖ. ИК-спектр очищенного образца [BMIM][Cl] практически не отличается от ИК-спектра исходного (рисунок 3.32).



*1 - чистый, 2 – использованный, 3 - очищенный активированным углем*

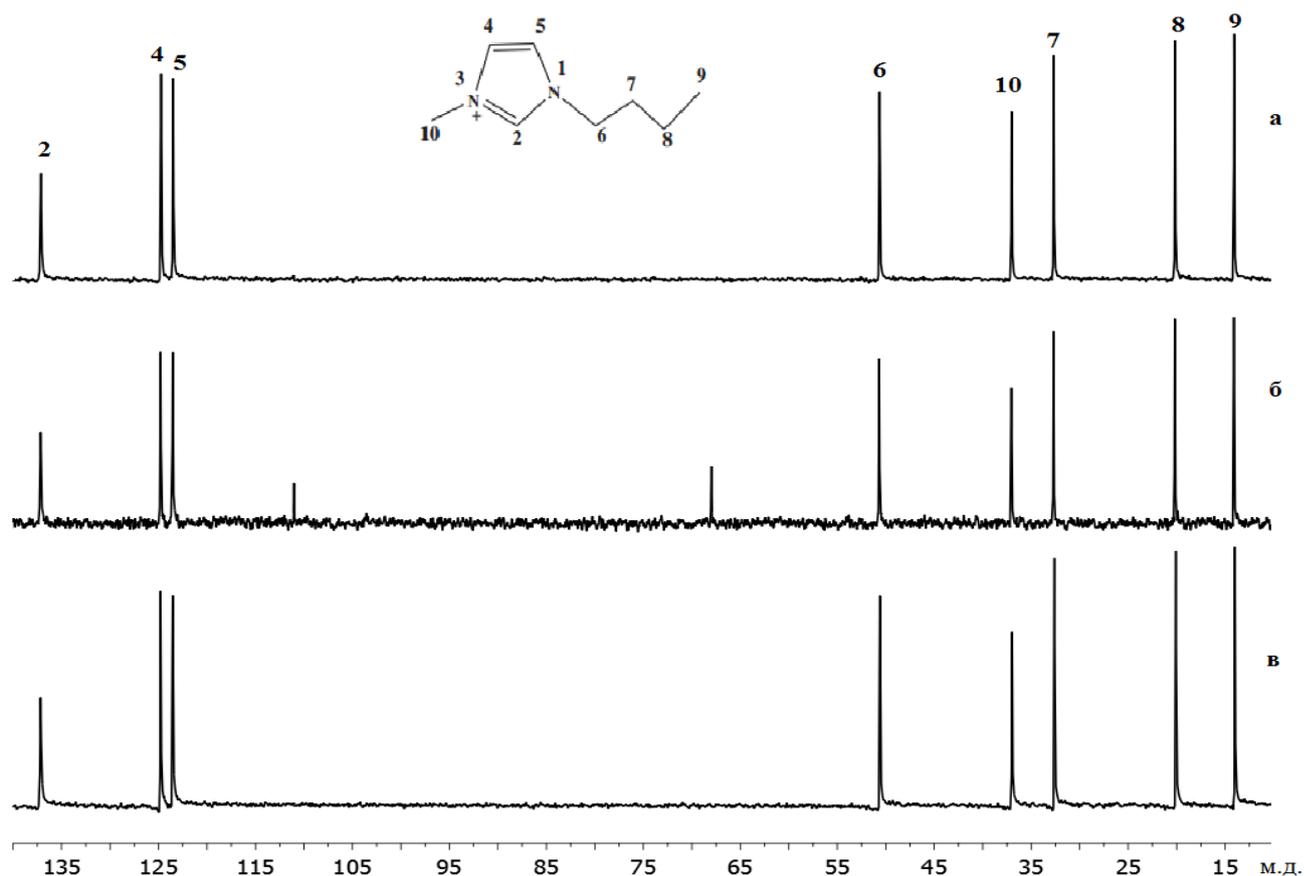
Рисунок 3.32 – ИК-спектры [BMIM][Cl]

В ИК-спектре очищенного [BMIM][Cl] существенно снизилась интенсивность полос поглощения примесей при  $2750$  и  $2450\text{ см}^{-1}$  и исчезла полоса поглощения при  $1711\text{ см}^{-1}$ , характерная для карбонильных соединений.

ЯМР  $^{13}\text{C}$ -и  $^1\text{H}$ -спектры исходного и очищенного активированным углем [BMIM][Cl] также аналогичны.

В ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектрах (рисунок 3.33) всех образцов ИЖ присутствуют сигналы, характерные для структурных групп [BMIM][Cl] при:  $137,13$  м.д. (H(2)-C=),  $123,48$  м.д. (H(5)-C=),  $124,72$  м.д. (H(4)-C=),  $50,55$  м.д. ( $-\text{N}_1-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ),

32,56 м.д. (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 20,03 м.д. (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13,94 м.д. (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 36,91 м.д. (-N<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>) [168]. В ЯМР <sup>13</sup>C-спектре использованного [BMIM][Cl] имеются дополнительные сигналы, обусловленные присутствием спиртов при 67,9 м.д. (-C-O-), альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и ароматических соединений при 111,0 м.д. (>C=O, -COO-, -C=(аромат.), -C≡N, -CH=O).

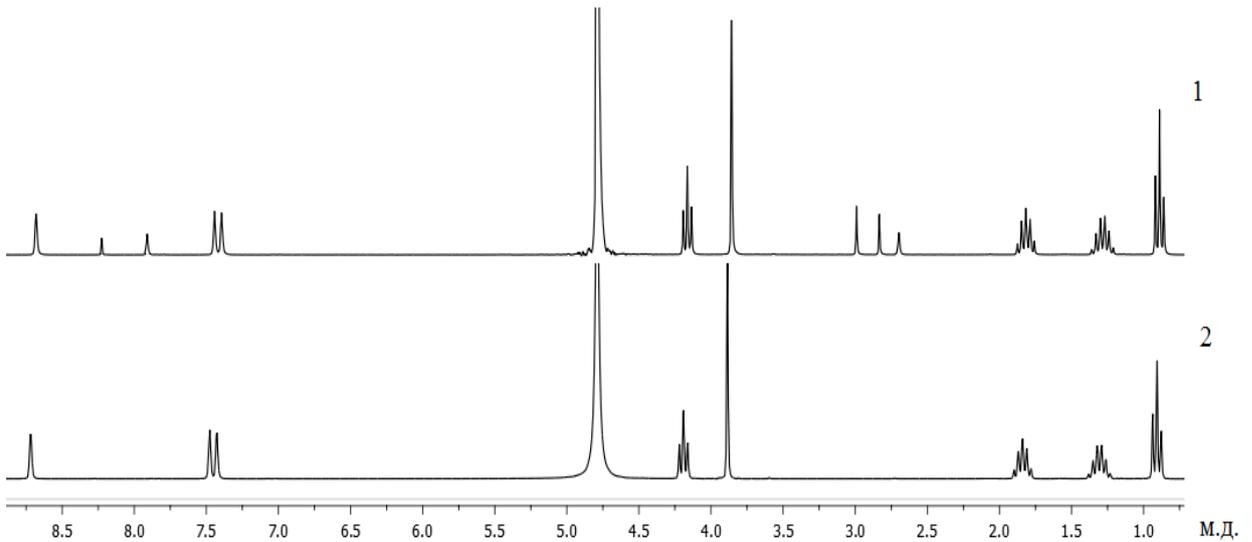


*а – исходный; б – использованный, в – очищенный активированным углем*

Рисунок 3.33 – ЯМР <sup>13</sup>C-спектры [BMIM][Cl]

После адсорбции на активированном угле в ЯМР <sup>13</sup>C-спектр очищенного [BMIM][Cl] сигналы примесей отсутствуют, что свидетельствует о полном удалении низкомолекулярных продуктов из ИЖ.

В ЯМР <sup>1</sup>H-спектре очищенного [BMIM][Cl] (рисунок 3.34) также исчезли практически все сигналы, свидетельствующие о присутствии примесей при: 2,69 м.д. (Ar-CH<sub>3</sub>), 2,83 м.д. (-C≡C-H), 2,99 м.д. (Alk-OH), 7,91 м.д. (Ar-OH; (CONH<sub>2</sub>)) и 8,23 м.д. (Ar-H).



*1 - использованный, 2 - очищенный активированным углем*

Рисунок 3.34 – ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр [BMIM][Cl]

Расчет относительного содержания атомов водорода по ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрам ИЖ также доказывает высокую эффективность очистки ИЖ методом адсорбции на активированном угле (таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Относительное содержание атомов водорода [BMIM][Cl] после адсорбции на активированном угле

Химический сдвиг, м. д.	Структурная группа	Ионная жидкость	
		исходная	очищенная
0,87(3)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,201	0,200
1,31(6)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,134	0,133
1,84(5)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,133	0,133
3,87(1)	$-\text{N}_3-\text{CH}_3$	0,201	0,200
4,19(3)	$-\text{N}_1-\text{CH}_2-$	0,134	0,136
7,42(2)	$\text{H}(4,5)-\text{C}=\text{}$	0,132	0,133
8,71(1)	$\text{H}(2)-\text{C}=\text{}$	0,065	0,066

К достоинствам метода адсорбции можно отнести относительно высокую эффективность очистки [BMIM][Cl] от примесей, к недостаткам – продолжительность и существенные потери [BMIM][Cl].

Для оценки эффективности [BMIM][Cl], очищенного различными методами, провели термообработку соломы пшеницы при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч с последующим фракционированием. Для эксперимента использовали три образца очищенной ИЖ (таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Выход фракций

Образец ИЖ	Выход, % а.с.м.		
	технической целлюлозы	гемицеллюлозы	лигнина
Исходная	62,25	18,13	5,91
Очищенная:			
экстракцией ТГФ	63,53	17,86	5,23
активированным углем	62,63	18,53	5,62
сверхкритическим CO <sub>2</sub>	63,05	17,93	5,44

Согласно полученным данным, очищенные [BMIM][Cl] практически не отличается от исходной по эффективности фракционирования биомассы соломы. Выход сахаров после ферментализации фракций полисахаридов, полученных при фракционировании соломы с использованием очищенных [BMIM][Cl], также близки к выходу при использовании исходного [BMIM][Cl] (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Выход сахаров после ферментализации в течение 48 ч

Образец ИЖ	Фракция ТЦ, %		Фракция ГЦ, %		Суммарный выход, % а.с.м
	на фракцию	от а.с.м.	на фракцию	от а.с.м.	
Исходная ИЖ	52,59	32,74	70,35	12,75	45,49
Очищенная:					
экстракцией ТГФ	51,23	32,55	68,56	12,24	44,79
активированным углем	52,01	32,57	69,51	12,88	45,45
сверхкритическим CO <sub>2</sub>	51,63	32,55	69,06	12,38	44,93

Таким образом, методы жидкостной экстракции, сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции и адсорбции на активированном угле могут быть использованы с различной эффективностью для регенерации [BMIM][Cl].

Показано, что образцы [BMIM][Cl], очищенного жидкостной экстракцией тетрагидрофураном, сверхкритическим диоксидом углерода или адсорбцией на активированном угле могут быть использованы без потери эффективности для фракционирования биомассы соломы пшеницы.

Учитывая существенные потери [BMIM][Cl] при использовании метода адсорбции и его продолжительность, для очистки хлорида [BMIM][Cl] от низкомолекулярных продуктов обработки соломы пшеницы может быть рекомендован метод сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов, полученных при выполнении данной работы, можно утверждать, что метод термообработки соломы пшеницы в среде [BMIM][Cl] в интервале температур 80-150 °С можно отнести к мягким методам обработки лигноцеллюлозного сырья, позволяющим фракционировать биомассу на компоненты без их глубоких химических превращений.

Основным процессом, протекающим при термообработке, является нарушение сетки внутри- и межмолекулярных связей, прежде всего, водородных связей, макромолекул компонентов биомассы. На начальной стадии процесса [BMIM][Cl] ослабляет межмолекулярное взаимодействие с участием более доступных макромолекул гемицеллюлоз и лигнина. Целлюлоза вследствие высокой энергии когезии, высокой кристалличности и экранирования макромолекулами гемицеллюлоз и лигнина на данном этапе растворяется в [BMIM][Cl] в ограниченном количестве. Вероятно, взаимодействует с ИЖ только аморфная целлюлоза. При этом взаимодействие компонентов соломы с [BMIM][Cl] сопровождается только нарушением межмолекулярного взаимодействия без образования ковалентных связей, что подтверждено в работе результатами фракционирования термообработанной биомассы соломы.

В результате при 100 °С в течение 15 мин термообработки из соломы выделено около 30 %, а при увеличении продолжительности обработки до 1 ч 38 % ее биомассы. Процесс протекал без визуально наблюдаемого газообразования, тем не менее, в раствор перешло 55 % лигнина, около 50 % гемицеллюлоз и не более 20 % целлюлозы обессмоленной соломы. Неосажденная 0,1 Н раствором щелочи целлюлоза при последующем фракционировании была выделена в составе фракций гемицеллюлозы и лигнина. Основной причиной этого может быть наличие между их макромолекулами ковалентных связей, устойчивых к температурному воздействию в условиях эксперимента, поскольку с увеличением температуры обработки выход неосажденной целлюлозы незначительно, но повышается.

Последующее нарушение надмолекулярной структуры лигноуглеводного

комплекса соломы возможно лишь при повышении температуры и продолжительности термообработки, что, как было установлено в работе, не исключает протекания химических превращений компонентов соломы с разрывом ковалентных связей. Наиболее заметно это проявляется при температурах более 120 °С и сопровождается снижением выхода фракции ТЦ и повышением степени очистки ее от примеси гемицеллюлоз и лигнина. В большей степени это относится к гемицеллюлозе. Ее содержание после обработки при 140 °С (2 ч) снизилось на 90 %, в то время как содержание лигнина – на 69 %.

Изменение компонентного состава фракции ТЦ нашло свое отражение в ее ИК-спектрах и составе продуктов кислотного гидролиза. В ИК-спектрах фракции удаление лигнина проявилось в понижении интенсивности поглощения при 1595, 1495 и 1515 см<sup>-1</sup>, характеризующих скелетные колебания ароматических структурных фрагментов, а удаление гемицеллюлоз – снижением интенсивности полосы поглощения при 1724 см<sup>-1</sup>. Наряду с этим при анализе ИК-спектров выявлено нарушение прочности сетки водородных связей в макромолекулах целлюлозы, что существенно повысило ее реакционную способность при кислотном и ферментативном гидролизе.

В составе моносахаридов кислотного гидролизата фракции ТЦ, выделенной после термообработки соломы при 100 °С (1 ч), преобладают пентозы, а после обработки при 150 °С (1 ч) в результате удаления лигнина и гемицеллюлоз, а также за счет ослабления прочности сетки водородных связей, доля гидролизуемых кислотой полисахаридов во фракции повышается и основным моносахаридом становится глюкоза. В этих условиях выход фракции составил 49,0 % а.с.м., что выше содержания целлюлозы в исходной соломе лишь на 6 %, а степень очистки от примесей – 59 %.

Аналогичная картина наблюдается и при ферментативном гидролизе. Выход сахаров из фракции ТЦ, выделенной после термообработки при 100 °С (1 ч), превышает выход сахаров ферментного гидролиза исходной соломы в 3 раза, а после термообработки при 140 °С (2 ч) – в 3,5 раза.

В условиях эксперимента вследствие большей доступности для молекул ИЖ

выделение гемицеллюлоз протекает относительно легко. Тем не менее, выход фракции ГЦ даже в относительно жестких условиях обработки был ниже содержания гемицеллюлозы в исходной соломе. По данным анализа состава ее кислотного гидролизата методом ГХ-МС содержание гемицеллюлоз, среди которых отмечено высокое содержание ксилана, изменяется от 73 до 81 % на фракцию.

При термообработке при температурах свыше 140 °С и продолжительности более 2 ч протекают процессы дегидратации полисахаридов и реакции меланоидинообразования, обеспечивающие темно-коричневую окраску раствора [BMIM][Cl].

Динамика выделения лигнина при фракционировании в исследуемом интервале температур свидетельствует о существенной неоднородности макромолекул лигнина соломы по свойствам. Более половины лигнина растворяется в [BMIM][Cl] в мягких условиях термообработки при 100 °С (1 ч) в результате нарушения межмолекулярных связей и лишь 40 % из этого количества осаждается в составе фракции лигнина. Последующие процессы делигнификации при повышении температуры не исключают возможность деструкции ковалентных связей. Тем не менее, в условиях эксперимента не удалось растворить в [BMIM][Cl] около 25 % лигнина соломы.

Ароматическая природа фракции лигнина подтверждена окислением ее нитробензолом в щелочной среде. По данным функционального анализа и ИК-спектроскопии в составе лигнина преобладают *n*-гидроксифенильные структурные фрагменты. Химические превращения компонентов фракции лигнина при повышении температуры и продолжительности термообработки включают реакции деметоксилирования, гидролиз эфирных связей и возможно деструкцию углерод-углеродных связей.

Таким образом при термообработке соломы пшеницы в интервале 100-150 °С из ее биомассы удалось выделить фракции, обогащенные на 70-75 % целлюлозой. Применение более высоких температур и продолжительности свыше 2 ч при термообработке нецелесообразно, так как сопровождается деструкцией компонентов соломы с образованием низкомолекулярных продуктов и газов, выход которых

при 140 °С (5 ч) составил около 39 % а.с.м. Для исключения этого в работе исследована возможность использования при термообработке соломы ультразвукового облучения мощностью 10, 30 и 50 Вт.

Установлено, что использование ультразвука при термообработке соломы в среде [BMIM][Cl] способствует снижению температуры и продолжительности процесса при одновременном повышении степени очистки целлюлозы от примесей. Так, при обработке соломы при 100 °С в течение 15 минут ультразвуком мощностью 10 Вт достигнута СОЦ равная 44,6 %, что больше, чем при обработке при этой же температуре без ультразвука в течение 60 мин (43,1 %). При повышении мощности до 50 Вт СОЦ увеличивается до 53,1 %. При обработке соломы без ультразвука близкая СОЦ получена при 120 °С в течение 7 ч.

При ультразвуковой термообработке не выявлено существенных изменений химического состава компонентов соломы. Независимо от температуры получен более высокий выход фракций гемицеллюлозы и лигнина, по сравнению с обработкой без ультразвука, что может быть следствием интенсификации массопереноса.

Об интенсивности термической деструкции компонентов соломы при ее термообработке в среде [BMIM][Cl] можно судить по выходу и составу низкомолекулярных продуктов фрагментации, выделенных из ИЖ методом жидкостной экстракции и сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции. Наибольшее их количество (14,2 % а.с.м.) извлечено методом сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции после термообработки соломы при 140 °С (2 ч). По составу они включают алканы, ароматические соединения, спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры и альдегиды и, вероятно, являются экстрактивными веществами соломы, которые не удалось удалить этанолом при подготовке образцов обессмоленной соломы. Установлено, что очищенный от этих соединений методами экстракции или адсорбции на активированном угле [BMIM][Cl] может быть повторно использован для фракционирования биомассы соломы без потери эффективности.

Таким образом, метод термообработки соломы в среде [BMIM][Cl] в интервале температур 100-150 °С и продолжительности до 2 ч может быть использован

для фракционирования ее биомассы на малоизмененные компоненты без глубоких химических превращений с последующим использованием их в качестве объектов научного исследования, а также сырья для химических и биохимических процессов.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что основными направлениями химических превращений компонентов биомассы соломы пшеницы при термообработке в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в интервале температур 80-150 °С являются: нарушение внутри- и межмолекулярного взаимодействия макромолекул компонентов соломы, аморфизация целлюлозы, деполимеризация лигнина, дегидратация углеводов и термическое разложение продуктов фракционирования.

2. Установлено, что повышение продолжительности и температуры термообработки способствуют растворению компонентов биомассы соломы в хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия, ослаблению прочности сетки водородных связей в макромолекулах целлюлозы и повышению в составе фракций полисахаридов доли гидролизуемых углеводов. При воздействии ультразвука интенсивность этих процессов возрастает.

3. Показано, что в условиях термообработки легко удаляются гемицеллюлозы, а процессы делигнификации протекают с высокой эффективностью только на начальной стадии и при температурах более 120 °С. В результате обработки из биомассы соломы удалось выделить более 90 % гемицеллюлоз и около 75 % лигнина от их содержания в соломе соответственно.

4. Установлено, что гемицеллюлозы соломы характеризуются высоким содержанием ксилана, а лигнин – преобладающим содержанием *п*-гидрокси-фенильных структурных фрагментов. С повышением температуры обработки в макромолекулах лигнина протекают процессы деметоксилирования и гидролиза эфирных связей.

5. Выявлено, что термообработка соломы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия повышает реакционную способность полисахаридов соломы при кислотном и ферментативном гидролизе. Наибольший суммарный выход сахаров ферментативного гидролиза полисахаридов соломы, превышающий в 5,3 раза выход сахаров из необработанной соломы и составляющий 83 % от теоретически возможного, был получен при термообработке при 140 °С (2 ч). При ультра-

звуковой термообработке максимальный выход сахаров, превышающий в пять раз выход сахаров из исходной соломы, был получен при ферментализе полисахаридов соломы, обработанной при 100 °С (0,25 ч) ультразвуком мощностью 50 Вт.

б. Установлено, что экстракция органическими растворителями низкомолекулярных продуктов термообработки соломы позволяет сократить их содержание в хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия лишь на 40-45 %, а сверхкритическая CO<sub>2</sub>-экстракция и адсорбция на активированном угле – практически полностью регенерировать хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия без потери эффективности при повторном его использовании.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Antongiovanni, M. Variability in chemical composition of straws / M. Antongiovanni, C. Sargentini, Eds: J.-L. Tisserand, X. Alibés // Fourrages et sous-produits méditerranéens. – Zaragoza: CIHEAM. – 1991. – № 16. – P. 49-53.
2. Biricik, H. Study of pozzolanic properties of wheat straw ash / Biricik H., Aköz F., Berktaş I., Tulgar A.N. // Cement and Concrete Research. – 1999. – V. 29, № 5. – P. 637-643.
3. Kootstra, A.M.J. Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw / A.M.J. Kootstra, H.H. Beftink, E.L. Scott, J.P.M. Sanders // Biochemical Engineering Journal. – 2009. – V. 46, № 2. – P. 126-131.
4. Han, M. Bioethanol production from ammonia percolated wheat straw / M. Han, S.K. Moon, Y. Kim, B. Chung, G.W. Choi // Biotechnology and Bioprocess Engineering. – 2009. – № 14. – P. 606-611.
5. Hess, J. R. Physical separation of straw stem components to reduce silica / J.R. Hess, D.N. Thompson, R.L. Hoskinson, P.G. Shaw, D.R. Grant // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2003. – V. 105, № 1. – P. 43-51.
6. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. – 1142 с.
7. Aita, G.M. Pretreatment Technologies for the Conversion of Lignocellulosic Materials to Bioethanol / G.M. Aita, M. Kim // Sustainability of the Sugar and Sugar-Ethanol Industries. – 2010. – V. 1058. – P. 117-145.
8. Dadi, A.P. Mitigation of cellulose recalcitrance to enzymatic hydrolysis by ionic liquid pretreatment / A.P. Dadi, C.A. Schall, S. Varanasi // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2007. – V. 137-140. – P. 407-421.
9. Liu, R. Structure and morphology of cellulose in wheat straw / R. Liu, H. Yu, Y. Huang // Cellulose. – 2005. – V. 12, № 1. – P. 25-34.
10. Синицин, А.П. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: учеб. пособие / А.П. Синицин, А.В. Гусаков, В.М. Черноглазов. – М.: МГУ, 1995. – 224 с.

11. Pinkert, A. Ionic liquids and their interaction with cellulose / A. Pinkert, K.N. Marsh, S. Pang, M.P. Staiger // *Chemical reviews*. – 2009. – V. 109, № 12. – P. 6712-6728.
12. Zhu, L. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility / L. Zhu, J.P. O'Dwyer, V.S. Chang, C.B. Granda, M.T. Holtzaple // *Bioresource Technology*. – 2008. – V. 99. – P. 3817-3828.
13. Терентьева, Э.П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие / Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко, Е.А. Павлова. СПбГТУРП. – СПб., 2015. Ч. 2. – 83 с.
14. Alonso, D.M. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals / D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41, № 24. – P. 8075-8098.
15. Hon D. N-S. Wood and cellulosic chemistry / D. N-S. Hon, N. Shiraishi. – New York: Marcel Dekker, 1991. – 1032 p.
16. Гелес, И.С. Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки: монография. – Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2001. – 381 с.
17. Saha, B.C. Hemicellulose bioconversion / B.C. Saha // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. – 2003. – V. 30, № 5. – P. 279-291.
18. Samayam, I.P. Ionic-liquid induced changes in cellulose structure associated with enhanced biomass hydrolysis / I.P. Samayam, B.L. Hanson, P. Langan, C.A. Schall // *Biomacromolecules*. – 2011. – V. 12, № 8. – P. 3091-3098.
19. Huang, H-J. A review of separation technologies in current and future biorefineries / H-J. Huang, S. Ramaswamy, U.W. Tschirner, B.V. Ramarao // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – V. 62, № 1. – P. 1-21.
20. Кочева Л.С. Исследование структуры и антиоксидантных свойств лигнинов пшеницы и овса / Л.С. Кочева, М.Ф. Борисенков, А.П. Карманов, В.П. Мишуров, Л.В. Спирихин, Ю.Б. Монаков // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78, № 8. – С. 1367-1374.
21. Vanoub, J.H. Elucidation of the complex molecular structure of wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure photoionization quadrupole time-of-flight tan-

dem mass spectrometry / J.H. Banoub, B. Benjelloun-Mlayan, F. Ziarelli, N. Joly, M. Delmas // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2007. – V. 21, № 17. – P. 2867-2888.

22. Volynets, B. Assessment of pretreatments and enzymatic hydrolysis of wheat straw as a sugar source for bioprocess industry / B. Volynets, Y. Dahman // *International Journal of Energy and Environment*. – 2011. – V. 2, № 3. – P. 427-446.

23. Deswarte, F.E.I. The fractionation of valuable wax products from wheat straw using CO<sub>2</sub> / F.E.I. Deswarte, J.H. Clark, J.J.E. Hardy, P.M. Rose // *Green Chemistry*. – 2006. – V. 8, № 1. – P. 39-42.

24. Han, G. Effect of steam explosion treatment on characteristics of wheat straw/ G. Han, J. Deng, S. Zhang, P. Bicho, Q. Wu // *Industrial Crops and Products*. – 2010. – V. 31, № 1 – P. 28-33.

25. Харина, М.В. Динамика выхода углеводов при высокотемпературном гидролизе пшеничной соломы сернистой кислотой / М.В. Харина, В.М. Емельянов, А.Р. Аблаев, Н.Е. Мокшина, Н.Н. Ибрагимова, Т.А. Горшкова // *Химия растительного сырья*. – 2014. – № 1. – С. 53-59.

26. Mosier, N. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass / N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch // *Bioresource Technology*. – 2005. – V. 96, № 6. – P. 673-686.

27. Ranjan, A. Comparative study of various pretreatment techniques for rice straw saccharification for the production of alcoholic biofuels / A. Ranjan, V.S. Moholkar // *Fuel*. – 2013. – V. 112. – P. 567-571.

28. Palmowski, L. Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion / L. Palmowski, J. Muller // *Water Science and Technology*. – 2000. – V. 41. – P. 155-162.

29. Sun, Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review / Y. Sun; J. Cheng // *Bioresource Technology*. – 2002. – V. 83, № 1. – P. 1-11.

30. Birta, V.S.P. Direct mechanical energy measures of hammer mill comminution of switchgrass, wheats traw, and cornstover and analysis of theirpartic lesize distributions / V.S.P. Birta, A.R. Womac, N. Chevanan, P.I. Miu, C. Igathinathane, S. So-

khansanj, D.R. Smith // *Powder Technology*. – 2009. – V. 193. – P. 32-45.

31. Koullas, D.P. Correlating the effect of pretreatment on the enzymatic hydrolysis of straw / D.P. Koullas, P. Christakopoulos, D. Kekos, B.J. Macris, E.G. Koukios // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1992. – V. 39, № 1. – P. 113-116.

32. Mikkola, J.P. Ultrasound enhancement of cellulose processing in ionic liquids: From dissolution towards functionalization / J.P. Mikkola, A. Kirilin, J.C. Tuuf, A. Pranovich, B. Holmbom, L.M. Kustov, D.Y. Murzin, T. Salmi // *Green Chemistry*. – 2007. – V. 9, № 11. – P. 1229-1237.

33. Yang, C.Y. Fermentation of rice hull by *Aspergillus japonicus* under ultrasonic pretreatment / C.Y. Yang, I.C. Sheih, T.J. Fang // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2012. – V. 19, № 3. – P. 687-691.

34. Zhang, Y. Effect of ultrasonic waves on the saccharification processes of lignocellulose / Y. Zhang, E. Fu, J. Liang // *Chemical engineering technology*. – 2008. – V. 31, № 10. – P. 1510-1515.

35. García, A. Ultrasound-assisted fractionation of the lignocellulosic material / A. García, M.G. Alriols, R. Llano-Ponte, J. Labidi // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102, № 10. – P. 6326-6330.

36. Mason, T.J. *Practical Sonochemistry: Power ultrasound uses and applications* / T.J. Mason, D. Peters. – Woodhead Publishing, 2nd edn, 2002. – 166 p.

37. Gogate, P.R. Application of cavitation reactors for cell disruption for recovery of intracellular enzymes / P.R. Gogate, A.B. Pandit // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2008. – V. 83, № 8. – P. 1083-1093.

38. Montalbo-Lomboy, M. Sonication of sugary-2 corn: A potential pretreatment to enhance sugar release / M. Montalbo-Lomboy, L. Johnson, S.K. Khanal, J. van Leeuwen, D. Grewell // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101, № 1. – P. 351-358.

39. Nitayavardhana, S. Ultrasound improved ethanol fermentation from cassava chips in cassava-based ethanol plants / S. Nitayavardhana, P. Shrestha, M.L. Rasmussen, B.P. Lamsal, J. van Leeuwen, S.K. Khanal // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101, № 8. – P. 2741-2747.

40. Zhang, Q. Pretreatment of microcrystalline cellulose by ultrasounds: effect of

particle size in the heterogeneously-catalyzed hydrolysis of cellulose to glucose / Q. Zhang, M. Benoit, K.D.O. Vigier, J. Barrault, G. Jégou, M. Philippe, F. Jerome // *Green Chemistry*. – 2013. – V. 15, № 4. – P. 963-969.

41. Shi, W. Highly efficient conversion of cellulose to bio-oil in hot-compressed water with ultrasonic pretreatment / W. Shi, S. Li, J. Jia, Y. Zhao // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2013. – V. 52, № 2. – P. 586-593.

42. Sulman, E.M. Effect of ultrasonic pretreatment on the composition of lignocellulosic material in biotechnological processes / E.M. Sulman, M.G. Sulman, E.A. Prutenskaya // *Catalysis in Industry*. – 2011, – V. 3, № 1. – P. 28-33.

43. Sun, J.X. Fractional and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse / J.X. Sun, R. Sun, X.F. Sun, Y. Su // *Carbohydrate Research*. – 2004. – V. 339, № 2. – P. 291-300.

44. Huang, R. Bioconversion of lignocellulose into bioethanol: Process intensification and mechanism research / R. Huang, R. Su, W. Qi, Z. He // *Bioenergy Research*. – 2011. – V. 4, № 4. – P. 225-245.

45. Sun, R.C. Effect of ultrasound on the structural and physiochemical properties of organosolv soluble hemicelluloses from wheat straw / R.C. Sun, X.F. Sun, X.H. Ma // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2002. – V. 9, № 2. – P. 95-101.

46. Nikolić, S. Ultrasound-assisted production of bioethanol by simultaneous saccharification and fermentation of corn meal / S. Nikolić, L. Mojović, M. Rakin, D. Pejin, J. Pejin // *Food Chemistry*. – 2010. – V. 122, № 1. – P. 216-222.

47. Montalbo-Lomboy M. Ultrasonic pretreatment of corn slurry for saccharification: A comparison of batch and continuous systems / M. Montalbo-Lomboy, S.K. Khanal, J.H. van Leeuwen, D.R. Raman, L.D. Jr, D. Grewell // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2010. – V. 17, № 5. – P. 939-946.

48. Chen, W. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments / W. Chen, H. Yu, Y. Liu, P. Chen, M. Zhang, Y. Hai // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – V. 83, № 4. – P. 1804-1811.

49. Imai, M. High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase spe-

cies and ultrasonication pretreatment / M. Imai, K. Ikari, I. Suzuki // *Biochemical Engineering Journal*. – 2004. – V. 17, № 2. – P. 79-83.

50. Gogate, P.R. Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems / P.R. Gogate, V.S. Sutkar, A.B. Pandit // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 166, № 3. – P. 1066-1082.

51. Гаврилова, А.С. Исследование влияния ультразвукового воздействия на микрокристаллическую целлюлозу / А.С. Гаврилова, О.В. Манаенков, А.Е. Филатова // *Вестник ТвГТУ*. – 2015. – № 112. – С. 60-66.

52. Wongjewboot, I. Ethanol production from rice straw using ultrasonic pretreatment / I. Wongjewboot, T. Kangsadan, S. Kongruang, V. Burapatana, P. Pripanapong // *International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCCE) (Kyoto, Japan, 1-3 August, 2010)*. – Kyoto, Japan, 2010. – P. 16-19.

53. Sun, R.C. Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw / R.C. Sun, J. Tomkinson // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2002. – V. 9, № 2. – P. 85-93.

54. Takacs, E. Effect of combined gamma-irradiation and alkalitreatment on cotton-cellulose / E. Takacs, L. Wojnarovits, C. Foldvary, P. Hargittai, J. Borsa, I. Sajo // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2000. – V. 57. – P. 399-403.

55. Betiku, E. A comparative study of the hydrolysis of gamma irradiated lignocelluloses / E. Betiku, O.A. Adetunji, T.V. Ojumu, B.O. Solomon // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2009. – V. 26, № 2. – P. 251-255.

56. Kumar, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production / P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48. – P. 3713-3729.

57. Zahoor, Y.Tu. Pretreatments to enhance the digestibility of wheat straw / Y. Tu. Zahoor // *International Journal of Renewable and Sustainable Energy*. – 2014. – V. 3, № 1. – P. 26-34.

58. Tomas-Pejo, E. Pretreatment Technologies for Lignocellulose-to-Bioethanol Conversion / E. Tomas-Pejo, P. Alvira, M. Ballesteros, M.J. Negro // *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes*. – 2011. – P. 149-176.

59. Kassim, E.A. Enzymatic and chemical hydrolysis of certain cellulosic materials / E.A. Kassim, A.S. El-Shahed // *Agricultural Wastes*. – 1986. – V. 17. – P. 229-233.

60. Alvira, P. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review / P. Alvira, E. Tomas-Pejo, M. Ballesteros, M.J. Negro // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101. – P. 4851-4861.

61. Saha, B.C. Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically accharified wheat straw / B.C. Saha, M.A. Cotta // *Biotechnology Progress*. – 2006. – № 22. – P. 449-453.

62. Cheng, Y-S. Evaluation of high solids alkaline pretreatment of rice straw / Y-S. Cheng, Y. Zheng, C.W. Yu, T.M. Dooley, B.M. Jenkins, J.S. Vandergheynst // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2010. – V. 162. – P. 1768-1784.

63. Вураско, А.В. Кинетика окислительно-органоcольвентной делигнификации недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, А.Р. Минакова, Б.Н. Дрикер // *Химия растительного сырья*. – 2010. – № 1. – С. 35-40.

64. Евстафьев, С.Н. Этаноллиз пшеничной соломы в условиях до- и сверхкритической экстракции / С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина, Е.А. Привалова // *Химия растительного сырья*. – 2011. – № 4. – С. 15-18.

65. Bonn, G. Hydrothermal and organosolv pretreatments of poplar wood and wheat straw for saccharification by a *Trichoderma viride* cellulose / G. Bonn, H.F. Hörmeyer, O. Bobleter // *Wood Science and Technology*. – 1986. – V. 21, № 2. – P. 179-185.

66. Ghose, T.K. Catalytic solvent delignification of agricultural residues: Organic catalysts / T.K. Ghose, P.V. Pannir Selvam, P. Ghosh // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1983. – V. 25. – P. 2577-2590.

67. Zhao, X. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis / X. Zhao, K. Cheng, D. Liu // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2009. – V. 82. – P. 815-827.

68. Zhu, S.D. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review / S.D. Zhu, Y.X. Wu, Q.M. Chen, N. Yu, C.W. Wang, S.W. Jin // *Green*

Chemistry. – 2006. – V. 8. – P. 325-327.

69. Верхотурова, Е.В. Химические превращения компонентов соломы пшеницы в динамических условиях субкритического автогидролиза: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03 / Е.В. Верхотурова. – Архангельск, 2017. – 19 с.

70. Zhu, Z.G. Comparative study of corn stover pretreated by dilute acid and cellulose solvent-based lignocellulose fractionation: enzymatic hydrolysis, supramolecular structure, and substrate accessibility / Z.G. Zhu, N. Sathitsuksanoh, T. Vinzant, D.J. Shell, J.D. McMillan, Y.P. Zhang // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2009. – V.103. – P. 715-724.

71. Mackie, K.L. Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspen wood / K.L. Mackie, H.H. Brownell, K.L. West, J.N. Saddler // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 1985. – V. 5. – P. 405-425.

72. Zheng, Y. Supercritical carbon dioxide explosion as a pretreatment for cellulose hydrolysis / Y. Zheng, H.M. Lin, J. Wen, N. Cao, X. Yu, G.T. Tsao // *Biotechnology Letters*. – 1995. – V. 17, № 8. – P. 845-850.

73. Pasquini, D. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and *Pinus taeda* wood chips using ethanol-water mixtures and carbon dioxide at high pressures / D. Pasquini, M.T.B. Pimenta, L.H. Ferreira, A.A. da Silva Curvelo // *The Journal of supercritical fluids*. – 2005. – V. 36, № 1. – P. 31-39.

74. Anderson, J.L. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions / J.L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D.W. Armstrong // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124. – P. 14253-14254.

75. Salvachúa, D. Fungal pretreatment: An alternative in second-generation ethanol from wheat straw / D. Salvachúa, A. Prieto, M. López-Abelairas, T. Lu-Chau, A.T. Martínez, M.J. Martínez // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102, №10. – P. 7500-7506.

76. Patel, S.J. Study of ethanol production from fungal pretreated wheat and rice straw / S.J. Patel, R. Onkarappa, K.S. Shobha // *Internet J Microbiol*. – 2007. – V. 4, № 1 [Электронный ресурс]. – URL: <http://ispub.com/IJMB/4/1/5966>.

77. Galbe, M. Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol production / M. Galbe, G. Zacchi // *Advances in Biochemical Engineering / Biotech-*

nology. – 2007. – V. 108. – P. 41-65.

78. Kilpeläinen, I. Dissolution of wood in ionic liquids / I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, D.S. Argyropoulos // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2007. – V. 55, № 22. – P. 9142-9148.

79. Lee, S.H. The Hildebrand solubility parameters, cohesive energy densities and internal energies of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids / S.H. Lee, S.B. Lee // *Chemical Communications*. – 2005. – № 27. – P. 3469-3471.

80. Zhu, S. Use of ionic liquids for the efficient utilization of lignocellulosic materials / S. Zhu // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2008. – V. 83, № 6. – P. 777-779.

81. Асланов, Л.А. Ионные жидкости в ряду растворителей / Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева. – М.: МГУ, 2005. – 272 с.

82. Liebert, T. Cellulose Solvents-Remarkable History, Bright Future / T. Liebert, T. Heinze, K. Edgar // *In Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*, American Chemical Society. – 2010. – V. 1033. – P. 3-54.

83. Lu, B. Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids / B. Lu, A. Xu, J. Wang // *Green Chemistry*. – 2014. – V. 16, № 3. – P. 1326-1335.

84. Swatloski, R.P. Dissolution of cellose with ionic liquids / R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers // *Journal of American Chemical Society*. – 2002. – V. 18. – P. 4974-4975.

85. Moulthrop, J.S. High-resolution <sup>13</sup>C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions / J.S. Moulthrop, R.P. Swatloski, G. Moyna, R.D. Rogers // *Chemical Communications*. – 2005. – V. 12. – P. 1557-1559.

86. Youngs, T.G. A molecular dynamics study of glucose solvation in the ionic liquid 1, 3-dimethylimidazolium chloride / T.G. Youngs, J.D. Holbrey, M. Deetlefs, M. Nieuwenhuyzen, M.F. Costa Gomes, C. Hardacre // *ChemPhysChem*. – 2006. – V. 7, № 11. – P. 2279-2281.

87. Ding, Z.D. Theoretical and experimental investigation on dissolution and re-

generation of cellulose in ionic liquid / Z.D. Ding, Z. Chi, W.X. Gu, S.M. Gu, J.H. Liu, H.J. Wang // *Carbohydrate polymers*. – 2012. – V. 89, № 1. – P. 7-16.

88. Vitz, J. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids / J. Vitz, T. Erdmenger, C. Haensch, U.S. Schubert // *Green chemistry*. – 2009. – V. 11, № 3. – P. 417-424.

89. El Seoud, O.A. Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: a window of opportunities / O.A. El Seoud, A. Koschella, L.C. Fidale, S. Dorn, T. Heinze // *Biomacromolecules*. – 2007. – V. 8, № 9. – P. 2629-2647.

90. Heinze, T. Interactions of ionic liquids with polysaccharides–2: Cellulose / T. Heinze, S. Dorn, M. Schöbitz, T. Liebert, S. Köhler, F. Meister // *In Macromolecular Symposia*. – 2008. – V. 262, № 1. – P. 8-22.

91. Ebner, G. Side reaction of cellulose with common 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids / G. Ebner, S. Schiehser, A. Potthast, T. Rosenau // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – V. 51, № 49. – P. 7322-7324.

92. Zhao, H. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates / H. Zhao, G.A. Baker, Z. Song, O. Olubajo, T. Crittle, D. Peters // *Green chemistry*. – 2008. – V. 10, № 6. – P. 696-705.

93. Erdmenger, T. Homogeneous tritylation of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride / T. Erdmenger, C. Haensch, R. Hoogenboom, U.S. Schubert // *Macromolecular bioscience*. – 2007. – V. 7, № 4. – P. 440-445.

94. Xu, A. Dissolution Behavior of Cellulose in IL + DMSO Solvent: Effect of Alkyl Length in Imidazolium Cation on Cellulose Dissolution / A. Xu, L. Cao, B. Wang, J. Ma // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2015. – V. 2015. – P. 1-4.

95. Olivier-Bourbigou, H. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications / H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 373. – P. 1-56.

96. Diop, A. New ionic liquid for the dissolution of lignin / A. Diop, B.A.H. Azza, C. Danaeult, D. Montplaisir // *BioResources*. – 2013. – V. 8, № 3. – P. 4270-4282.

97. Mäki-Arvela, P. Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents

using ionic liquids-a review / P. Mäki-Arvela, I. Anugwom, P. Virtanen, R. Sjöholm, J.P. Mikkola // *Industrial Crops and Products*. – 2010. – V. 32, № 3. – P. 175-201.

98. Zavrel, M. High-through put screening for ionic liquids dissolving (ligno)cellulose / M. Zavrel, D. Bross, M. Funke, J. Büchs, A.C. Spiess // *Bioresource Technology*. – 2009. – V. 100, № 9. – P. 2580-2587.

99. Zhao, Y. Effects of cationic structure on cellulose dissolution in ionic liquids: a molecular dynamics study / Y. Zhao, X. Liu, J. Wang, S. Zhang // *ChemPhys Chem*. – 2012. – V. 13, № 13. – P. 3126-3133.

100. Fukaya, Y. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions / Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno // *Green Chemistry*. – 2008. – V. 10, № 1. – P. 44-46.

101. Махова, Т.А. Свойства и применение ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия в химии лигнина: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03 / Махова Татьяна Анатольевна. – Архангельск, 2011. – 20 с.

102. Sun, N. Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate / N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M.L. Maxim, H. Rodríguez, R.D. Rogers // *Green Chemistry*. – 2009. – V. 11, № 5. – P. 646-655.

103. Baranyai, K.J. Thermal degradation of ionic liquids at elevated temperatures / K.J. Baranyai, G.B. Deacon, D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, J.L. Scott // *Australian journal of chemistry*. – 2004. – V. 57, № 2. – P. 145-147.

104. Fendt, S. Viscosities of acetate or chloride-based ionic liquids and some of their mixtures with water or other common solvents / S. Fendt, S. Padmanabhan, H.W. Blanch, J.M. Prausnitz // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2011. – V. 56, № 1. – P. 31-34.

105. Kosan, B. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids / B. Kosan, C. Michels, F. Meister // *Cellulose*. – 2008. – V. 15, № 1. – P. 59–66.

106. Hou, X.D. Novel renewable ionic liquids as highly effective solvents for pretreatment of rice straw biomass by selective removal of lignin / X.D. Hou, T.J. Smith, N. Li, M.H. Zong // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2012. – V. 109, № 10.

– P. 2484-2493.

107. Zakrzewska, M.E. Solubility of carbohydrates in ionic liquids / M.E. Zakrzewska, E. Bogel-Łukasik, R. Bogel-Łukasik // *Energy and Fuels*. – 2010. – V. 24, № 2. – P. 737-745.

108. Sasmal, S. Ultrasound assisted lime pretreatment of lignocellulosic biomass toward bioethanol production / S. Sasmal, V.V. Goud, K. Mohanty // *Energy and Fuels*. – 2012. – V. 26, № 6. – P. 3777-3784.

109. Andanson, J.M. Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids // J.M. Andanson, E. Bordes, J. Devémy, F. Leroux, A.A. Pádua, M.F.C. Gomes // *Green Chemistry*. – 2014. – V. 16, № 5. – P. 2528-2538.

110. Xu, A. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems / A. Xu, J. Wang, H. Wang // *Green Chemistry*. – 2010. – V. 12, № 2. – P. 268-275.

111. Xie, H. Liquefaction of wood (*Metasequoia glyptostroboides*) in allyl alkyl imidazolium ionic liquids / H. Xie, T. Shi // *Wood science and technology*. – 2010. – V. 44, № 1. – P. 119-128.

112. Wang, X. Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl) / X. Wang, H. Li, Y. Cao, Q. Tang // *Biore-source Technology*. – 2011. – V. 102, № 17. – P. 7959-7965.

113. Wu, H. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass at high loadings in room temperature ionic liquids / H. Wu, M. Mora-Pale, J. Miao, T.V. Doherty, R.J. Linhardt, J.S. Dordick // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2011. – V. 108, № 12. – P. 2865-2875.

114. Arora, R. Monitoring and analyzing process streams towards understanding ionic liquid pretreatment of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) / R. Arora, C. Manisseri, C. Li, M.D. Ong, H.V. Scheller, K. Vogel, B.A. Simmons, S. Singh // *BioEnergy Research*. – 2010. – V. 3, № 2. – P. 134-145.

115. El Hage, R. Effect of autohydrolysis of *Miscanthus x giganteus* on lignin structure and organosolv delignification / R. El Hage, L. Chrusciel, L. Desharnais, N. Brosse // *Bioresource technology*. – 2010. – V. 101, № 23. – P. 9321-9329.

116. Tan, S.S. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid / S.S. Tan, D.R. MacFarlane, J. Upfal, L.A. Edye, W.O. Doherty, A.F. Patti, J.M. Pringle, J.L. Scott // *Green Chemistry*. – 2009. – V. 11, № 3. – P. 339-345.

117. Fu, D. Lignin extraction from straw by ionic liquids and enzymatic hydrolysis of the cellulosic residues / D. Fu, G. Mazza, Y. Tamaki // *Journal of agricultural and food chemistry*. – V. 58, № 5. – P. 2915-2922.

118. Lee, S.H. Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis / S.H. Lee, T.V. Doherty, R.J. Linhardt, J.S. Dordick // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2009. – V. 102, № 5. – P. 1368-1376.

119. Li, W. Rapid dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquids using temperatures above the glass transition of lignin / W. Li, N. Sun, B. Stoner, X. Jiang, X. Lu, R.D. Rogers // *Green Chemistry*. – 2011. – V. 13, № 8. – P. 2038-2047.

120. Скребец, Т.Э. Растворение древесины в ионных жидкостях на основе имидазолия / Т.Э. Скребец, А.Д. Ивахнов // *Химия растительного сырья*. – 2016. – № 2. – С. 13-18.

121. Li, Q. Improving enzymatic hydrolysis of wheat straw using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium diethyl phosphate pretreatment / Q. Li, Y-C. He, M. Xian, G. Jun, X. Xu, J-M. Yang, L-Z. Li // *Bioresource Technology*. – 2009. – V. 100, № 14. – P. 3570-3575.

122. Goshadrrou, A. Characterization of ionic liquid pretreated aspen wood using semi-quantitative methods for ethanol production / A. Goshadrrou, K. Karimi, M. Lefsrud // *Carbohydrate polymers*. – 2013. – V. 96, № 2. – P. 440-449.

123. Ninomiya, K. Enhanced enzymatic saccharification of kenaf powder after ultrasonic pretreatment in ionic liquid at room temperature / K. Ninomiya, K. Kamide, K. Takahashi, N. Shimizu // *Bioresource technology*. – 2012. – V. 103, № 1. – P. 259-265.

124. Yang, F. Enhancement of enzymatic in situ saccharification of cellulose in aqueous-ionic liquid media by ultrasonic intensification / F. Yang, L.Z. Li, Q. Li, W.Q. Tan, W. Liu, M. Xian // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – V. 81, № 2. – P. 311-316.

125. Ninomiya, K. Combined use of completely bio-derived cholinium ionic liquids and ultrasound irradiation for the pretreatment of lignocellulosic material to enhance enzymatic saccharification / K. Ninomiya, A. Ohta, S. Omote, C. Ogino, K. Takahashi, N. Shimizu // *Chemical engineering journal*. – 2013. – V. 215. – P. 811-818.

126. Lan, W. Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid / W. Lan, C-F. Liu, F-X. Yue, R-C. Sun, J.F. Kennedy // *Carbohydrate polymers*. – 2011. – V. 86, № 2. – P. 672-677.

127. Liu, L. Dissolution of cellulose from AFEX-pretreated *Zoysia japonica* in [AMIM][Cl] with ultrasonic vibration / L. Liu, M. Ju, W. Li, Q. Hou // *Carbohydrate polymers*. – 2013. – V. 98, № 1. – P. 412-420.

128. Hamada, Y. A possible means of realizing a sacrifice-free three component separation of lignocellulose from wood biomass using an amino acid ionic liquid / Y. Hamada, K. Yoshida, R.I. Asai, S. Hayase, T. Nokami, S. Izumi, T. Itoh // *Green Chemistry*. – 2013. – V. 15, № 7. – P. 1863-1868.

129. Diedericks, D. Fractionation of sugarcane bagasse using a combined process of dilute acid and ionic liquid treatments / D. Diedericks, E. van Rensburg, J.F. Görgens // *Applied biochemistry and biotechnology*. – 2012. – V. 167, № 7. – P. 1921-1937.

130. Fu, D. Optimization of processing conditions for the pretreatment of wheat straw using aqueous ionic liquid / D. Fu, G. Mazza // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102, № 17. – P. 8003-8010.

131. Moniruzzaman, M. Separation and characterization of cellulose fibers from cypress wood treated with ionic liquid prior to laccase treatment / M. Moniruzzaman, T. Ono // *Bioresource technology*. – 2013. – V. 127. – P. 132-137.

132. Waterkamp, D.A. Synthesis of ionic liquids in micro-reactors – A process intensification study / D.A. Waterkamp, M. Heiland, M. Schluter, J.C. Sauvageau, T. Beyersdorff, J. Thoming // *Green Chemistry*. – 2007. – V. 9, № 10. – P. 1084-1090.

133. Haerens, K. Challenges for recycling ionic liquids by using pressure driven membrane processes / K. Haerens, S.V. Deuren, E. Matthijs, B. Van der Bruggen //

Green Chemistry. – 2010. – V. 12, № 12. – P. 2182-2188.

134. Hou, X.D. Facile and simple pretreatment of sugar cane bagasse without size reduction using renewable ionic liquids–water mixtures / X.D. Hou, N. Li, M.H. Zong // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – V. 1(5). – P. 519-526.

135. Da Costa Lopes, A.M. Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: wheat straw fractionation / A.M. Da Costa Lopes, K.G. João, D.F. Rubik, E. Bogel-Łukasik, L.C. Duarte, J. Andreaus, R. Bogel-Łukasik // Bioresource technology. – 2013. – V. 142. – P. 198-208.

136. Patent № 101219840 China (2008). A method of recycling IL from spinning waste / Wang, W. Patent № 1804161 China (2006). A method of recycling IL solvent of preparing cellulose fibers / Wang, H.P.

137. Wasserscheid, P. Ionic liquids – New ‘solutions’ for transition metal catalysis / P. Wasserscheid, W. Keim // Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – V. 39, № 21. – P. 3772-3789.

138. Han, S. Application of organic solvent nanofiltration to separation of ionic liquids and products from ionic liquid mediated reaction / S. Han, H.T. Hong, A.G. Livingston // Chemical Engineering Research and Design. – 2005. – V. 83, № 3. – P. 309-316.

139. Blanchard, L.A. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO<sub>2</sub> systems / L.A. Blanchard, Z. Gu, J.F. Brennecke // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105, № 12. – P. 2437-2444.

140. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

141. Бутова, С.Н. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Биохимические основы биологически активных веществ растительного сырья и отходов его переработки». Часть 3. Пектин. / С.Н. Бутова. – М.: Изд. комплекс МГУПП, 2007. – 39 с.

142. Jenny, K.H. Decrystallization of lignocellulose biomass using ionic liquids / Jenny Kristin Haseth. – Master thesis. NTNU, 2012. – 85 p.

143. Рязанова, Т.В. Химия древесины. Монография / Т.В. Рязанова, Н.А. Чупрова, Е.В. Исаева. – Saabrucken/ Germany: LAP Lambert Academic publishing GmbH & CO. KG, 2012/ - 428 с.
144. Faix, O. Investigation of Lignin Polymer Models (DHP's) by FTIR Spectroscopy / O. Faix // *Holzforschung*. – 1986. – V. 40, № 46. – P. 273-280.
145. Lin, S.Y. Methods in lignin chemistry / S.Y. Lin, C.W. Dence. – Springer-Verlag, 1992. – 578 p.
146. Закис, Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных / Г.Ф. Закис. – Рига: Знание, 1987. – 230 с.
147. Иванова, Н.В. Изучение влияния факторов на выход и некоторые характеристики пектиновых веществ коры лиственницы / Н.В. Иванова, О.В. Попова, В.А. Бабкин // *Химия растительного сырья*. – 2003. – № 4. – С. 43-46.
148. Оводов, Ю.С. Газожидкостная хроматография углеводов / Ю.С. Оводов. – Владивосток: Изд-во АН СССР, 1970. – 70 с.
149. Пат. Российская Федерация 2165920. Способ получения ароматических альдегидов / И.А. Козлов, Б.Н. Кузнецов, А.Ф. Гоготов, Н.А. Рыбальченко // Заявитель и патентообладатель: Институт химии и химической технологии СО РАН. Заявка № 2000108074/04 от 03.04.2000. Опубликовано 27.04.2001.
150. Weerachanchai, P. Improvement of biomass properties by pretreatment with ionic liquids for bioconversion process / P. Weerachanchai, S.S.J. Leong, M.W. Chang, C.V. Ching, J-M. Lee // *Bioresource Technology*. – 2012. – V. 111. – P. 453-459.
151. Выгодский, Я.С. Синтез полимеров в ионных жидкостях / Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. XLVIII, № 6. – С. 40-50.
152. Кочева, Л.С. Химическая переработка древесины / Л.С. Кочева, О.В. Броварова, Н.А. Секушин, А.П. Карманов, Д.В. Кузьмин // *Лесной журнал*. – 2005. – № 5. – С. 86-93.
153. Базарнова, Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных: учебн. пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков, В.И. Маркин, И.В. Микушина, Ю.А. Ольхов, С.В. Худенко. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. –

160 с.

154. Badger, R.M. The relation between the energy of a hydrogen bond and the frequencies of the O–H bands / R.M. Badger // *Journal of Chemical Physics*. – 1940. – V. 8, № 3, – P. 288-289.

155. Пиментел, Д. Водородная связь / Д. Пиментел, О. Мак-Клелан. – Пер. с англ. Под ред: В.М. Чулановского. – М., 1964. – 462 с.

156. Карливан, В.П. Методы исследования целлюлозы / В.П. Карливан. – Рига: Зинатне, 1981. – 257 с.

157. Kacurakova, M. Hydration properties of xylan-type structures: an FTIR study of xylooligosaccharides / M. Kacurakova, P.S. Belton, R.H. Wilson, J. Hirsch, A. Ebringerova // *Journal Science of Food and Agriculture*. – 1998. – V. 77. – P. 38-44.

158. Sun, R. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses / R. Sun, J.M. Lawther, W.B. Banks // *Carbohydrate Polymers*. – 1996. – V. 29. – P. 325-331.

159. Gírio, F.M. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review / F.M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-lukasik // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101. – P. 4775-4800.

160. Yoon, L.W. Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes / L.W. Yoon, T.N. Ang, G.C. Ngoh, A.S.M. Chua // *Biomass and bioenergy*. – 2012. – V. 36. – P. 160-169.

161. Faulon, J-L. A three-dimensional model for lignocellulose from gymnospermous wood / J-L. Faulon, G.A. Carlson, P.G. Hatcher // *Organic Geochemistry*. – 1994. – V. 21, № 12. – P. 1169-1179.

162. Lora, J.H. Resent industrial application of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials / J.H. Lora, W.G. Glasser // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2002. – V. 10. – P. 39-48.

163. Kraiwattanawong, K. Preparation of carbon cryogels from wattle tannin and furfural / K. Kraiwattanawong, S.R. Mukai, H. Tamon, A.W. Lothongkum // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2007. – V. 98, № 1. – P. 258-266.

164. Szczurek, A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels / A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard // *Carbon*. – 2011. – V. 49, № 8. – P. 2785-2794.
165. Nagy, M. Catalytic hydrogenolysis of ethanol organosolv lignin / M. Nagy, K. David, G.J.P. Britovsek, A.J. Ragauskas // *Holzforschung*. – 2009. – V. 63, № 5. – P. 513-520.
166. Карманов, А.П. Применение ИК-фурье-спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений / А.П. Карманов, О.Ю. Деркачева // *Химия растительного сырья*. – 2012. – № 1. – С. 61-70.
167. Huddleston, J.G. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation / J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers // *Green chemistry*. – 2001. – V. 3, № 4. – P. 156-164.
168. Dharaskar, S.A. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel / S.A. Dharaskar, M.N. Varma, D.Z. Shende, K.Y. Chang, K.L. Wasewar // *Journal Science World*. – 2013. – V. 8. – P. 3952-3974.
169. Васильев, А.В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федулina. – СПб.: СПбГЛТА. 2007. – 54 с.
170. Bose, S. Enzyme-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquids: A green approach toward the production of biofuels / S. Bose, P.W. Armstrong, J.W. Petrich // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – V. 114, № 24. – P. 8221-8227.
171. Seddon, K.R. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids / K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres // *Pure and Applied Chemistry*. – 2000. – V. 72, № 12. – P. 2275–2287.
172. Okoturo, O.O. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids / O.O. Okoturo, T.J. Van der Noot // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2004. – V. 568. – P. 167-181.
173. Ahosseini, A. Viscosity of n-alkyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluorome-

thylsulfonyl)amide ionic liquids saturated with compressed CO<sub>2</sub> / A. Aghosseini, E. Ortega, B. Sensenich, A.M. Scurto // *Fluid Phase Equilibria*. – 2009. – V. 286, № 1. – P. 72-78.

174. Евстафьев, С.Н. Исследование состава низкомолекулярных продуктов этанолиза соломы пшеницы / С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина, Е.А. Привалова // *Фундаментальные исследования*. – 2011. – № 12. – С. 609-614.

175. Hromádková, Z. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of phenolics-rich heteroxylans from wheat bran / Z. Hromádková, Z. Košťálová, A. Ebringerová // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2008. – V. 15, № 6. – P. 1062-1068.

176. Singh, S. Visualization of biomass solubilization and cellulose regeneration during ionic liquid pretreatment of switchgrass / S. Singh, B.A. Simmons, K.P. Vogel // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2009. – V. 104, № 1. – P. 68-75.