

УДК 544.476

ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНИНА В ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ В ПРИСУТСТВИИ Fe И Ni ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2020 г. О. В. Арапова¹, *, А. В. Чистяков¹, Т. А. Паланкоев¹, Г. Н. Бондаренко¹, М. В. Цодиков¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: arapova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 05.05.2020 г.

После доработки 10.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

В работе представлены результаты по каталитическому пиролизу лигнина под воздействием микроволнового излучения. Показано, что при этом в среде инертного газа аргона и смеси водород/аргон достигается максимальный выход жидких продуктов: 33 и 36% для железосодержащих образцов катализаторов, и 45% – для никельсодержащих. Методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) определен качественный состав фракции жидких продуктов, преимущественно представленной производными мономерных звеньев лигнина (кумарилового и кониферилового спиртов) – фенолом и анизолом. Методом ИК-спектроскопии изучены вероятные центры взаимодействия функциональных групп поверхности лигнина с наноразмерными частицами никель- и железосодержащих катализаторов.

Ключевые слова: лигнин, микроволновое излучение, микроволновый пиролиз

DOI: 10.31857/S0028242120050020

Лигнин – вещество, из которого состоят одревесневшие стенки растительных клеток, представляет собой сложное полимерное соединение, растительного происхождения, содержащееся в клетках деревьев и некоторых других растений [1]. При переработке древесины и в производстве бумажно-целлюлозной продукции лигнин остается в качестве отходов, количество которых оценивается в 150 млн т в год [2, 3]. Переработка лигнина осложнена устойчивостью структуры, представляющей собой сшитые полиароматические цепи [4, 5]. Вместе с тем лигнин содержит до 5% водорода и до 50% углерода, что обуславливает интерес к разработке эффективных подходов к получению энергоносителей.

Большое число работ посвящено каталитической переработке лигнина [6–13]; при этом основное внимание уделяется гидролизу лигноцеллюлозного сырья в присутствии кислотных и основных катализаторов [14, 15]. Этот способ переработки используется, главным образом, для получения целлюлозы, как сырья для получения полисахаридов [14] и фурфурола [14, 15]. Активно изучается превращение лигнина в жидкие продукты в процессах жидкофазной гидрогенизации в среде растворителя, являющегося донором водорода [16, 17]. Процесс проводили в присутствии катализатора Pt/ γ -Al₂O₃, в качестве жидких растворителей применяли этанол, глицерин и сорби-

тол. В двухстадийном процессе жидкофазная гидрогенизация обычно используется для получения ароматических углеводородов (УВ) [18, 19]. Для переработки лигнина часто используется пиролиз [20–22]. В процессе пиролиза в присутствии каталитических добавок происходит крекинг C–C-связи с образованием смолистых соединений и небольшого количества УВ [20–22]. Весьма интенсивно развиваются процессы по газификации лигнина с целью получения водорода и синтез-газа. Особое внимание уделяется газификации в воде при сверхкритическом давлении [23–25].

В последнее время при разработке эффективных процессов пиролиза органических субстратов большое внимание уделяется использованию микроволнового излучения (МВИ) [26–28]. В этих работах пиролиз смешанного лигнина проводится с целью получения УВ [29], глицерина и метанола [30], а также фенолов [31]. Стимулирование МВИ успешно применяется с целью деполимеризации молекул лигнина [32]. В работах отмечено увеличение степени превращения лигнина при воздействии МВИ, по сравнению с процессом, проводимым при конвективном нагреве.

Способность ряда органических субстратов к поглощению микроволнового облучения обеспечивает быстрый нагрев вплоть до генерирования плазмы, что позволяет эффективно реализовать процессы пиролиза [33]. В последнее время в ряде

работ МВИ используется для процессов каталитического крекинга лигнина, в том числе, в присутствии гетерогенных катализаторов [34]. Однако, сам по себе лигнин не обладает достаточными диэлектрическими потерями, определяющими уровень поглощения МВИ, обеспечивающий температуру протекания процессов крекинга и пиролиза. В этой связи с целью эффективного использования МВИ к лигнину добавляют углеродные сорбенты, обладающие высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь [35]. Высокой способностью к поглощению МВИ обладают материалы, состоящие из углерода, наночастиц металлов и карбидов Fe, Co и Ni [36].

Цель работы – получение жидких продуктов из лигнина в присутствии высокодисперсных частиц железа или/и никеля под воздействием микроволнового излучения. В задачи входило изучение каталитического превращения лигнина в присутствии различных газовых сред, а также исследование изменения структуры лигнина в зависимости от условий проведения МВ-эксперимента и сопоставление этих изменений со структурными изменениями, происходящими с лигнином при обычном высокотемпературном воздействии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов лигнина. В работе использовали лигнин, накапливаемый в виде остатков при производстве целлюлозы методом сульфатной варки на ООО “Вятский целлюлозно-бумажный комбинат”, Кировская область. Химический состав исходного лигнина исследовали методами атомно-абсорбционной спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии на установке ЭМАЛ-2. Методика приведена в [37]. Состав, мас. %: С – 58.1; Н – 5.4; Al – 1.2; Si – 3.1; Ca – 0.6; Fe – 0.8; S – 1.2; N – 0.2; O – 28.9; остальные – 0.5 (содержание каждого компонента менее 0.05%). Адсорбент ГСУ (сферический сорбент, полученный на базе газового угля): зольность (A^d) – 14%, общий объем пор (V_2) – 1.52 см³/г, объем сорбирующих пор (V_3) – 0.52 см³/г, объем макропор (V_{ma}) – 1.00 см³/г.

Реагенты, растворители и газы: ацетилацетонат железа $Fe(C_5H_7O_2)_3$, диацетилферроцен $Fe(C_5H_4COCH_3)_2$, триоксалатоферрат(III) калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, ацетат никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ использовали для нанесения на поверхность лигнина, Ag, H₂/Ag, O₂/Ag в качестве среды. Ранее было установлено, что используемый адсорбент характеризуется высоким показателем диэлектрических потерь, что позволяет в его присутствии за короткое время (30–40 с) достигнуть температуры в реакционной зоне до 800°C [38].

В наших предыдущих исследованиях [39] было установлено, что максимальное поглощение микроволновой энергии обеспечивается лигнином при

нанесении на него 0.5% железа методом пропитки из ацетилацетоната Fe(III), поэтому для всех серий экспериментов в настоящей работе мы использовали данную концентрацию металла по железу и 1.5% Ni, нанесенные из ацетата никеля. С целью увеличения скорости нагрева исходная смесь, загружаемая в реактор, состояла из лигнина, содержащего металл, и 30% углеродного адсорбента.

Для формирования на поверхности лигнина наноразмерных частиц железа и никеля использовали метод пропитки. Влагоемкость лигнина составляла 4 см³/г. Спиртовые и водные растворы металлов медленно приливали к 4 г лигнина при его встряхивании. Затем образец лигнина выдерживали два часа в закрытой емкости, периодически перемешивая. Влажный лигнин сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч для равномерного распределения катализатора и в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение двух часов. Содержание железа и никеля на лигнине определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ThermoCE 3000. Таким образом были приготовлены образцы, содержащие 0.5% Fe, полученные путем нанесения железа из ацетилацетонатного комплекса $Fe(C_5H_7O_2)_3$ (0.5% Fe (AA)), из диацетилферроцена $Fe(C_5H_4COCH_3)_2$ (0.5% Fe (ДАФ)), из кристаллогидрата триоксалатоферрата(III) калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (0.5% Fe (ТОФК)) и 1.5% Ni из кристаллогидрата ацетата никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

Методика проведения микроволнового пиролиза лигнина. Эксперименты по превращению лигнина в жидкие продукты были проведены на оригинальной лабораторной микроволновой установке, состоящей из магнетрона, волновода, кварцевого реактора и камеры поглощения остаточного излучения. Блок-схема разработанного макета установки описана в [40]. В типовом эксперименте через реактор с образцами лигнина со скоростью 60 см³/мин и при индуцированной температуре 700–750°C пропускали Ag, H₂/Ag или O₂/Ag в течение 10 мин.

Анализ продуктов реакции. Газообразные продукты реакции анализировали *on line* методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М. Анализ углеводородной части проводили с использованием насадочной колонки 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) α -Al₂O₃ с 15% нанесенного сквалана; детектор – пламенно-ионизационный, элюент – гелий. Содержание H₂, CH₄, CO и CO₂ определяли на насадочной колонке, заполненной углеродной фазой марки СКТ; в качестве элюента использовали Ag; детектор по теплопроводности.

Изучение состава смеси жидких продуктов реакции проводили на газо-хромато-масс-спектрометре ThermoFocusDSQII (капиллярная колонка

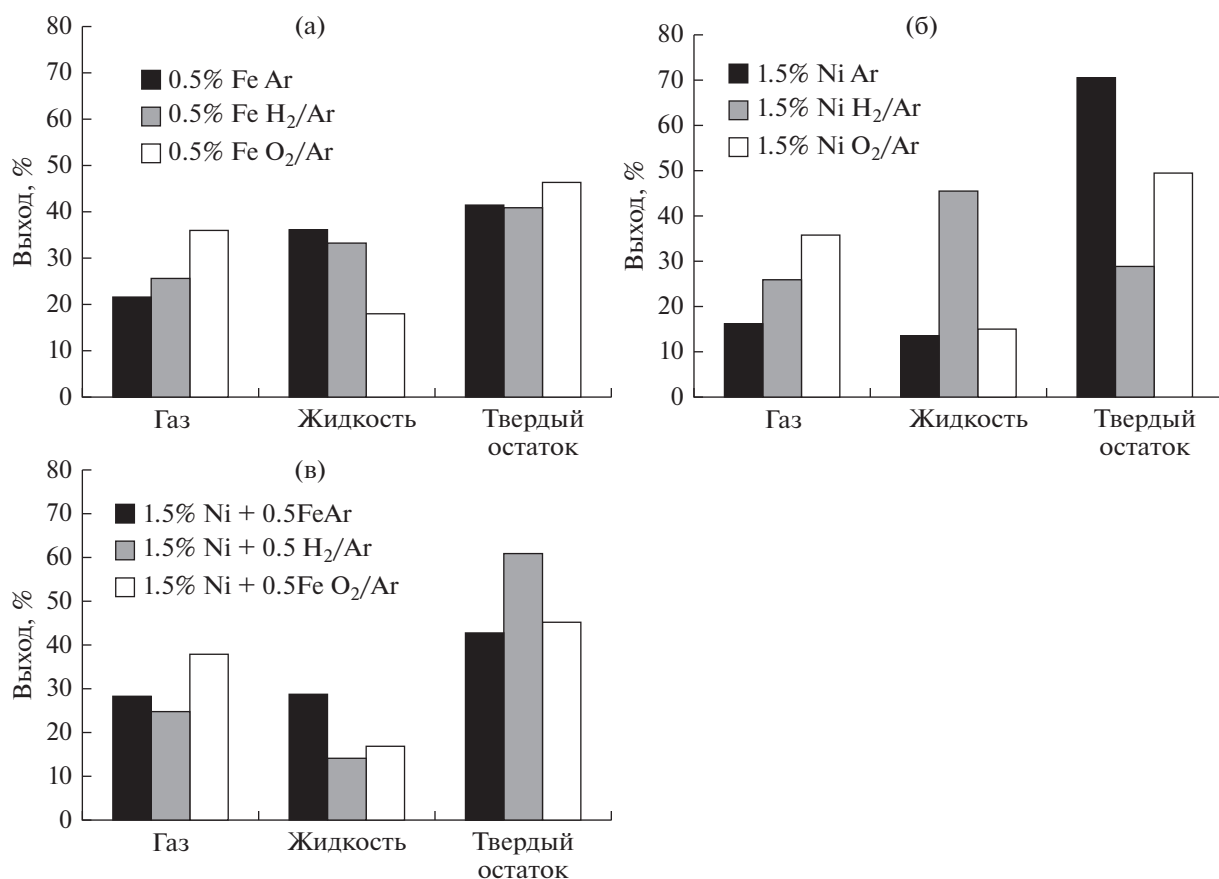


Рис. 1. Материальный баланс для образцов лигнина, содержащих: а) 0.5% Fe, б) 1.5% Ni, в) 0.5% Fe + 1.5% Ni, подвергнутых МВИ при 700°C в среде Ar, H₂/Ar, O₂/Ar.

VarianVF-5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель — гелий, режим работы: температура инжектора 270°C, начальная температура печи хроматографа — 40°C, затем изотерма в течении 5 мин, нагрев со скоростью 10°C/мин до 300°C, изотерма в течении 10 мин. Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 10–400 Да со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс). Для идентификации компонентов использовали референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 17.

ИК-спектроскопия. Наиболее перспективными для этих целей являются методы колебательной спектроскопии, в том числе высокотемпературная ИК-спектроскопия *in situ*. Высокотемпературные ИК-спектры диффузного отражения *in situ* получали с использованием высокотемпературной ячейки PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК-Фурье-спектрометром VERTEX-70. Спектры регистрировали в температурном интервале 20–450°C в непрерывном режиме (194 сканирования/спектр) с разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 600–4000 см⁻¹.

Регистрацию спектров проводили для образца порошка лигнина в токе Ar, т.е. в условиях приближенных к эксперименту при микроволновом излучении

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния газовой среды на выход жидких продуктов. Эксперименты были проведены для всех образцов, описанных в экспериментальной части, при температуре 700–750°C при действии МВИ в среде Ar, H₂/Ar, O₂/Ar. Количество твердого остатка для всех экспериментов на образце, содержащем 0.5% Fe, варьируется от 40 до 46% (рис. 1а). Выход газообразных продуктов повышается с 22% в инертной среде до 36% в среде кислород/аргон. Показано, что в среде инертного газа аргона и смеси водород/аргон достигается максимальный выход жидких продуктов 33 и 36%, а в смеси кислород/аргон выход жидких продуктов снижается примерно в 2 раза до 17%.

Количество твердого остатка для экспериментов на образце 1.5% Ni — 28–70% (рис. 1б), а для биметаллических катализаторов количество твердого остатка составляет 42–61% (рис. 1в). Выход

газообразных продуктов повышается с 16 до 36% для никельсодержащих образцов и 25% в инертной атмосфере для биметаллических образцов, и 38% в атмосфере кислорода.

Показано, что для никельсодержащих образцов максимальный выход жидких продуктов составил 45% в среде водород/аргон, на биметаллических образцах максимальный выход жидких продуктов составил 29% в среде аргона.

При варьировании соотношения водорода и кислорода от 5 до 15% в среде аргона не было обнаружено существенных изменений по выходу целевой жидкой фракции. В случае изменения концентрации водорода сохраняется приблизительно одинаковый результат по выходу жидких продуктов, а в случае использования кислорода, чем больше кислорода в смеси O_2/Ar , тем больше выделяется газообразных продуктов, поэтому для получения жидких продуктов в случае с кислородом наилучшим является содержание 5% кислорода в среде аргона.

Среди газообразных продуктов во всех экспериментах доминирует водород и монооксид углерода, также образуется диоксид углерода, небольшое количество метана и практически, следовые количества газов C_2-C_4 . При увеличении доли кислорода в газовой смеси кислород/аргон, подаваемой в реактор, наблюдается увеличение количества оксидов углерода в газовой фазе продуктов, что связано с условиями проведения экспериментов. В условиях плазмы, которая образуется в результате действия микроволнового излучения, усиливается окисление лигнина до газообразных продуктов, которое мы ингибировали уменьшением доли кислорода в составе газа-элюента.

Методом ГХ-МС определили качественный и количественный состав жидких продуктов для экспериментов в среде Ar , H_2/Ar , O_2/Ar . Исследование показывает, что в среде аргона и водород/аргон качественный состав жидких продуктов идентичен. Он представлен производными фурфурола и фурана в количествах до 30%, алкил- и ацетилзамещенными производными фенола, гваякола, и анизола с суммарной концентрацией до 55%. Присутствие фурановых производных в продуктах реакции показывает, что в используемом нами лигнине содержатся остаточные количества целлюлозы. Действительно, согласно литературным данным, в лигнине, образуемом в ходе сульфатной варки древесины, остаточное количество целлюлозы может достигать 30 мас. % [41]. Наличие в продуктах пиролиза высокого содержания аренов с различными функциональными группами типично для конверсии лигнина, т.к. получаемые продукты являются производными основных мономерных звеньев лигнина: кониферилового, синапилового и кумарилового спиртов [42].

Продукты в среде кислород/аргон значительно отличаются от продуктов, полученных в инертной и восстановительной атмосфере. В продуктах реакции доминирует нафталин и небольшие количества схожих с ним по структуре тетралина и декалина. Вероятно, при наличии кислорода в реакционной среде происходит окислительная деструкция боковых цепей ароматических колец, что приводит к их конденсации в би- и полиядерные арены. Данное предположение косвенно подтверждается полученными максимальными выходами газообразных продуктов и твердого остатка в ходе деструкции лигнина в окислительной среде (рис. 1). Твердый остаток лигнина представляет собой графитоподобную структуру, в которую встроены высокодисперсные частицы металлов: никель в виде оксида никеля и металлического никеля, а железо в конфигурации ядро-оболочка, в которой в качестве ядра выступает нестехиометрический магнетит, а в качестве оболочки кластеры восстановленного карбонизированного Fe^0 . Подробный анализ твердого продукта изучен в работе [39].

Исследование конвективного нагрева лигнина, содержащего микродисперсные частицы никеля и железа, методами ИК-спектроскопии. Изменение интенсивностей полос лигнина в спектре дает возможность проанализировать влияние условий проведения эксперимента (температура и среда) на исчезновение или появление новых функциональных групп в составе лигнина.

На рис. 2 показано изменение в спектрах лигнина, пропитанного ацетатом никеля, в токе аргона при нагревании образца от 25 до 450°C. До температуры 300°C в спектре лигнина происходят очень малые изменения в области поглощения связей $-OH$: эти полосы уменьшаются по интенсивности и смещаются в сторону коротких волн. Т.е. возможно происходит отщепление воды, при этом меняется степень ассоциации гидроксильных групп лигнина. После повышения температуры выше 300°C в спектрах резко повышается интенсивность практически всех полос, а полосы от связей $C-O-C$, $C-OH$, скелетных колебаний (1500, 1600 cm^{-1}) и деформационных колебаний $C-H$ (800–900 cm^{-1}) ароматических колец сдвигаются по максимуму и увеличивают свою интенсивность в 2–3 раза.

Полоса от связей $C=O$ альдегидных групп (1714 cm^{-1}) при температуре 300°C сдвигается до 1700 cm^{-1} и растет по интенсивности при дальнейшем повышении температуры, что можно объяснить превращением альдегидных групп лигнина в карбоксильные. Резкое увеличение интенсивностей указанных полос вместе с формированием новых карбоксилатных групп является прямым указанием к тому, что на поверхности лигнина в этих условиях образуется новое низкомолекуляр-

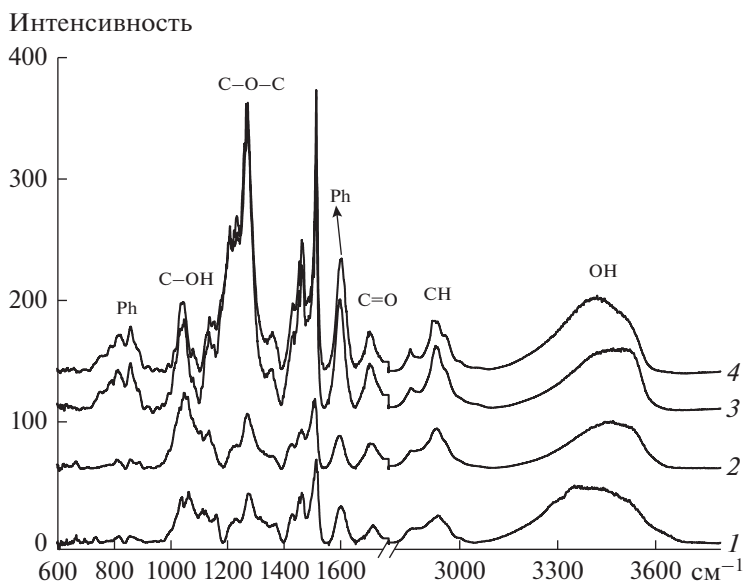


Рис. 2. ИК-спектры диффузного отражения лигнина + 1.5% Ni в токе аргона при повышении температуры (°C): 1 – 25; 2 – 300; 3 – 450; 4 – 25 (после остывания).

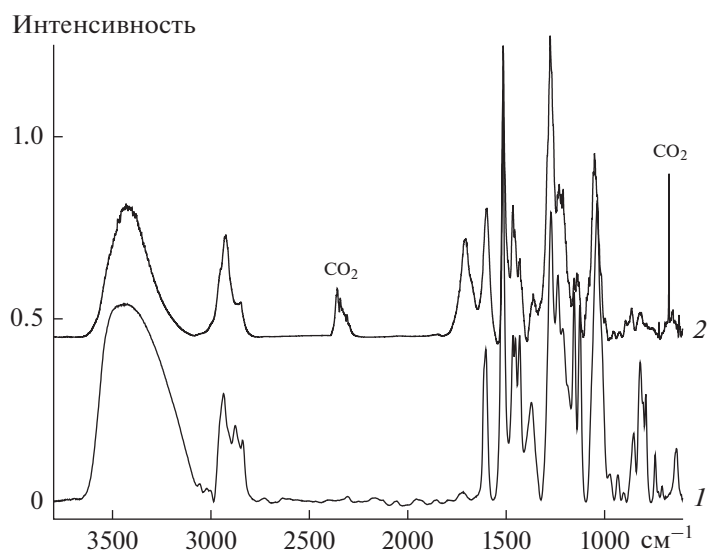


Рис. 3. Сравнение ИК-спектров: 1 – гомованилиновый спирт (Aldrich FT Collection Ed #7651); 2 – ИК- спектр диффузного отражения лигнина, пропитанного солью никеля (1.5%) при температуре 300°C.

ное вещество, содержащее OH- и метокси-группы, связанные с ароматическими кольцами и имеющее в своем составе группу C(O)OH. После остывания образца в токе аргона спектр лигнина меняется мало, что подчеркивает прочную сорбцию образующегося ароматического вещества на поверхности лигнина, а возрастание интенсивности и сдвиг полос в области связей OH- указывает на возможное водородное связывание между группами OH при понижении температуры до комнатной.

Попытка идентифицировать образующееся на поверхности лигнина низкомолекулярное соединение показала, что его ИК-спектр наиболее близко совпадает со спектром гомованилинового спирта (рис. 3).

Сравнение этих спектров показывает, что, исключая полосы от CO₂, качественно спектры совпадают, только в спектре продукта на поверхности лигнина наблюдается достаточно интенсивная полоса 1700 см⁻¹, относящаяся в связи C=O в карбоксилатной группе. Поэтому, скорее всего, на

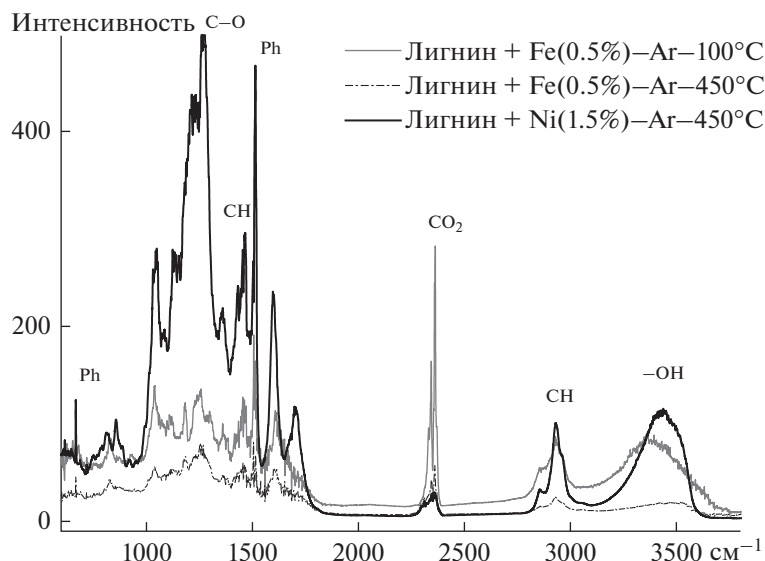


Рис. 4. ИК-спектры диффузного отражения образцов Fe-лигнин, зарегистрированные при разных температурах в сравнении со спектром ИКДО Ni-лигнин при 450°C в токе аргона.

поверхности лигнина образуется смесь гомованилинового спирта и гомованилиновой кислоты.

На рис. 4 представлены спектры ИКДО образцов Fe-лигнин, зарегистрированные при различных температурах в сравнении со спектром ИКДО Ni-лигнин при 450°C. В спектрах ИКДО Fe-содержащих образцов лигнина по мере повышения температуры происходит заметное падение всех интенсивностей полос спектра и при 450°C интенсивность спектра составляет не более 40% от интенсивности образца при комнатной температуре. Для сравнения на рис. 4 приведен спектр Ni-содержащего образца, зарегистрированного в тех же условиях при 450°C, в котором наблюдаются очень интенсивные полосы от смеси ванилиновой кислоты и ванилинового спирта, удерживаемых на поверхности лигнина за счет ассоциации с оставшимися в лигнине полярными функциональными группами. На спектрах ИКДО образцов лигнина, содержащих 0.5% Fe, которые были зарегистрированы в тех же условиях, что и никельсодержащие образцы, не было обнаружено спектральных признаков ванилиновых производных. Эти данные демонстрируют различные маршруты реакции разложения лигнина, содержащего железо или никель при конвективном нагреве. Очевидно, что частицы железа в составе лигнина способствуют образованию легких углеводов и/или оксигенатов, неспособных к прочной адсорбции на поверхности лигнина и легко уносимых газом среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при воздействии МВИ интенсивно протекает превращение лигнина с нанесенными на поверхность никелевым и железным катализаторами в ценные продукты. В результате пиролиза для железосодержащих образцов в среде инертного газа аргона достигается максимальный выход жидких продуктов 33%, а в среде водород/аргон – 36%. Лучший результат по количеству жидких продуктов для никельсодержащих образцов составил 45% в среде водород/аргон, для образцов, содержащих 0.5% Fe + 1.5% Ni, максимальный выход жидких продуктов показан в инертной среде аргона – 29%. С использованием высокоэффективной газо-жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии было установлено, что основными компонентами получаемых жидких продуктов являются производные мономерных звеньев лигнина (кумарилового и кониферилового спиртов) – фенол и анизол. Методом колебательной спектроскопии изучены структурные изменения лигнина, поверхность которого была модифицирована наноразмерными никель- и железосодержащими частицами. *In situ* в каталитической ячейке ИК-спектрометра показано, что в присутствии наноразмерных никельсодержащих частиц при конвективном нагреве разложение лигнина приводит к образованию ванилиновых производных (кислота и спирт), которые прочно удерживаются на поверхности за счет водородного связывания. При конвективном нагреве железосодержащих образцов лигнина, лигнин подвергается разложению с образованием низкомолекулярных продуктов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-33-01096мол_а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Арапова Ольга Владимировна, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9963-6305>

Чистяков Андрей Валерьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Бондаренко Галина Николаевна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6637-7594>

Паланкоев Тимур Ахметович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9880-6755>

Подиков Марк Вениаминович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rowell R.M., Pettersen R., Han J.S., Rowell J.S., Tshabalala M.A. // In: Hand-Book of Wood Chemistry and Wood Composites (Ed. Rowell R.M.) Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2005. С. 9.
- Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. // Green Chem. 2015. V. 17. P. 4888.
- Rabinovich M.L. Wood Hydrolysis Industry in the Soviet Union and Russia: What Can Be Learned From the History? The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference. Helsinki, Finland, 2009. P. 111.
- Hamelink C.N., Van Hooijdonk G., Faaij A.P.C. // Biomass Bioenergy. 2005. V. 28. № 4. P. 384.
- Alonso D.M., Wettstein C.G., Dumesic J.A. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8075.
- Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Tong D.-S., Beltramini J. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5588.
- Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1493.
- Zakzeski J., Buijninx P.C., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 6. P. 3552.
- Brebu M., Vasile C. // Cellulose Chemistry & Technology. 2010. V. 44. № 9. P. 353.
- Swain P.K., Das L.M., Naik S.N. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. V. 15. № 9. P. 4917.
- McKendry P. // Bioresour. Technol. 2002. V. 83. P. 47.
- Hamaguchi M., Cardoso M., Vakkilainen E. // Energies. 2012. V. 5. № 7. P. 2288.
- Zakzeski J., Weckhuysen B. // ChemSusChem. 2011. V. 4. P. 369.
- Willauer H.D., Huddleston J.G., Li M., Rogers R.D. // J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl. 2000. V. 743. P. 127.
- Collinson S.R., Thielemans W. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 1854.
- Ravenelle R.M., Copeland J.R., Kim W.G., Crittenden J.C., Sievers C. // ACS Catal. 2011. V. 1. P. 552.
- Ravenelle R.M., Copeland J.R., Van Pelt A.H., Crittenden J.C., Sievers C. // Top. Catal. 2012. V. 55. P. 162.
- Nsimba R.Y., Mullen C.A., West N.M., Boateng A.A. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2013. V. 1. P. 260.
- Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H. // ChemSusChem. 2011. V. 4. P. 1629.
- Lanza R., Nogare D.D., Canu P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 1391.
- Zhuang X.L., Zhang H.X., Yang J.Z., Qi H.Y. // Bioresour. Technol. 2001. V. 79. P. 63.
- Ly D., Xu M., Liu X., Zhan Z., Li Z., Yao H. // Fuel Process. Technol. 2010. V. 91. P. 903.
- Hao X.H., Guo L.J., Mao X., Zhang X.M., Chen X.J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2003. V. 28. P. 55.
- Byrd A.J., Pant K.K., Gupta R.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 3574.
- Byrd A.J., Pant K.K., Gupta R.B. // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 3541.
- Yunpu W., Leilei D., Liangliang F., Shaoqi S., Yuhuan L., Roger R. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 119. P. 104.
- Xu J., Jiang J., Hse C., Shupe T.F. // Green Chem. 2012. V. 14. P. 2821.
- Xie J., Qi J., Hse C., Shupe T.F. // J. For. Res. 2015. V. 26. P. 261.
- Xu J., Jiang J., Hse C., Shupe T.F. // Green Chem. 2012. V. 14. P. 2821.
- Xie J., Qi J., Hse C., Shupe T.F. // J. For. Res. 2015. V. 26. P. 261.
- Kim H.G., Park Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 10059.
- Kim J.Y., Lee J.H., Park J., Kim J.K., An D., Song I.K., Choi J.W. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 114. P. 273.
- Bu Q., Lei H., Wang L., Wei Y., Zhu L., Zhang X., Liu Y., Yadavalli G., Tang J. // Bioresour. Technol. 2014. V. 162. P. 142.
- Fan L., Chen P., Zhang Y., Liu S., Liu Y., Wang Y., Dai L., Ruan R. // Bioresour. Technol. 2017. V. 225. P. 199.
- Tsodikov M.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Arapova O.V., Perederii M.A. // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 315.
- Wen F.S., Zhang F., Liu Z.Y. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 29. P. 14025.
- Rodicheva G.V., Orlovskii V.P., Romanova N.M., Steblevskii A.V., Sukhanova G.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. V. 41. P. 728.
- Подиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С. и др. // Научные технологии. 2007. № 6–7. С. 55.
- Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kiryankin D.I., Vasil'kov A.Yu. // J. Nanoparticle Res. 2018. V. 20. № 3. P. 86.
- Подиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Гурко А.А., Жеваго Н.К., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Марин В.П. // Научные технологии. 2007. № 6–7. С. 55.
- Судакова И.Г., Руденко Н.Б. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 201. № 8. С. 499.
- Crocker M. Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals. Royal Society of Chemistry. 2010. P. 532.