

Научная статья

УДК 547.992.3:66.095.81+66.095.81.094.3

DOI: 10.37482/0536-1036-2025-4-185-201

Нитрование гидролизного лигнина азотной кислотой в диметилсульфоксиде и воде

В.А. Вешняков[✉], канд. хим. наук; *ResearcherID*: [E-3882-2017](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8278-5053>

М.Р. Ёкубжанов, аспирант; *ResearcherID*: [ACG-4269-2022](https://orcid.org/0000-0003-3084-6245),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3084-6245>

И.И. Пиковской, канд. хим. наук; *ResearcherID*: [F-4707-2018](https://orcid.org/0000-0002-6149-6770),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6149-6770>

Ю.Г. Хабаров, д-р хим. наук, проф.; *ResearcherID*: [P-1802-2015](https://orcid.org/0000-0001-8392-0985),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8392-0985>

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; viacheslav.veshnyakov@mail.ru[✉], cool.mominjon@mail.ru, i.pikovskoj@narfu.ru, khabarov.yu@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.25 / Одобрена после рецензирования 15.04.25 / Принята к печати 16.04.25

Аннотация. Гидролизный лигнин является побочным продуктом, представляющим собой нерастворимый остаток, формирующийся после гидролиза полисахаридов лигноцеллюлозных материалов с целью дальнейшей переработки получаемых моносахаридов в биоэтанол или другие продукты. Гидролизный лигнин в отличие от других технических лигнинов нерастворим в воде и органических растворителях, а также содержит негидролизованную целлюлозу, экстрактивные и минеральные вещества. Поиск путей рационального применения этого побочного продукта для производства химикатов является актуальной задачей, решение которой повысит экономическую привлекательность технологии целлюлозного биоэтанола. В данной работе исследовано нитрование гидролизного лигнина азотной кислотой в смеси с диметилсульфоксидом и без него при нагревании, позволяющее перевести лигнинную часть в растворимые в воде продукты при подщелачивании. Лигнин Класона был использован в качестве модели гидролизного лигнина, не содержащего целлюлозной составляющей. При помощи электронной спектроскопии осуществляли контроль образования водорастворимых продуктов из лигнина, причем водорастворимые продукты подвергались деградации в реакционной смеси. Для лигнина Класона был подобран состав смеси растворитель–азотная кислота, способствующий сохранению структуры лигнина. По массам остатков при нитровании гидролизного лигнина построены кинетические зависимости хода его делигнификации и рассчитаны наблюдаемые константы скоростей через описание процесса кинетическими уравнениями 1-го порядка при 60...100 °С. Энергии активации делигнификации гидролизного лигнина в случае применения диметилсульфоксида как соразтворителя и без него составили соответственно 96 и 86 кДж/моль. При нитровании гидролизного лигнина образовались водорастворимые продукты, содержавшие по 3 фракции со следующими молекулярными массами: менее 10³, 10³...10⁴ и более 10⁴ г/моль. При этом в процессе нитрования содержание последней фракции снижалось за счет деполимеризующего действия азотной кислоты. Увеличение доли азотной кислоты в смеси приводило к более сильной деполимеризации макромолекул лигнина, в результате чего у продуктов нитрования гидролизного лигнина отсутствовала фракция

© Вешняков В.А., Ёкубжанов М.Р., Пиковской И.И., Хабаров Ю.Г., 2025

 Статья опубликована в открытом доступе и распространяется на условиях лицензии CC BY 4.0

более 10^4 г/моль, а 2 фракции с меньшими молекулярными массами смещались в сторону низкомолекулярных значений.

Ключевые слова: лигнин, гидролизный лигнин, лигнин Класона, окислительное нитрование, диметилсульфоксид, деполимеризация, делигнификация, кинетика

Благодарности: Исследование выполнено за счет средств Программы развития САФУ на 2021–2035 гг., договор Д-384.2024, с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова.

Для цитирования: Вешняков В.А., Ёкубжанов М.Р., Пиковской И.И., Хабаров Ю.Г. Нитрование гидролизного лигнина азотной кислотой в диметилсульфоксиде и воде // Изв. вузов. Лесн. журн. 2025. № 4. С. 185–201. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2025-4-185-201>

Original article

Nitration of Hydrolysis Lignin with Nitric Acid in Dimethyl Sulfoxide and Water

Viacheslav A. Veshnyakov[✉], Candidate of Chemistry; ResearcherID: [E-3882-2017](https://orcid.org/0000-0002-8278-5053),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8278-5053>

Muminjon R. Yokubjanov, Postgraduate Student; ResearcherID: [ACG-4269-2022](https://orcid.org/0000-0003-3084-6245),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3084-6245>

Иля И. Пиковской, Candidate of Chemistry; ResearcherID: [F-4707-2018](https://orcid.org/0000-0002-6149-6770),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6149-6770>

Yuriy G. Khabarov, Doctor of Chemistry, Prof.; ResearcherID: [P-1802-2015](https://orcid.org/0000-0001-8392-0985),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8392-0985>

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; viacheslav.veshnyakov@mail.ru[✉], cool.mominjon@mail.ru, i.pikovskoj@narfu.ru, khabarov.yu@mail.ru

Received on February 21, 2025 / Approved after reviewing on April 15, 2025 / Accepted on April 16, 2025

Abstract. Hydrolysis lignin is a by-product which is an insoluble residue formed after the hydrolysis of polysaccharides of lignocellulosic materials for further processing of the resulting monosaccharides into bioethanol or other products. Hydrolysis lignin, unlike other technical lignins, is insoluble in water and organic solvents, and also contains non-hydrolysed cellulose, extractive and mineral substances. Finding ways to rationalize the use of this by-product for the production of chemicals is an urgent task, the solution to which will increase the economic attractiveness of the cellulosic bioethanol technologies. In this work, the nitration of hydrolysis lignin with nitric acid in a mixture with and without dimethyl sulfoxide during heating has been investigated, which allows the lignin part to be converted into water-soluble products upon alkalization. Klason lignin has been used as a model of hydrolysis lignin that does not contain a cellulose component. Using electron spectroscopy, the formation of water-soluble products from lignin has been monitored, and the water-soluble products have been subject to degradation in the reaction mixture. For Klason lignin, a solvent-nitric acid mixture composition has been selected, which allows preserving the structure of lignin. Based on the mass values of residues during nitration of hydrolysis lignin, kinetic dependences of the course of its delignification have been constructed and the observed rate constants have been calculated by describing the process using 1st-order kinetic equations at 60...100 °C. The activation

energies of the delignification of hydrolysis lignin in the case of using dimethyl sulfoxide as a co-solvent and without it have been 96 and 86 kJ/mol, respectively. Upon nitration of hydrolysis lignin, water-soluble products have been formed, containing 3 fractions with the following molecular mass values: less than 10^3 , $10^3 \dots 10^4$ and more than 10^4 g/mol. In this case, during the nitration process, the content of the last fraction has decreased due to the depolymerizing effect of nitric acid. An increase in the proportion of nitric acid in the mixture has led to a stronger depolymerization of lignin macromolecules, as a result of which the nitration products of hydrolysis lignin have lacked a fraction of more than 10^4 g/mol, and the 2 fractions with lower molecular mass values have shifted towards low molecular mass values.

Keywords: lignin, hydrolysis lignin, Klason lignin, oxidative nitration, dimethyl sulfoxide, depolymerization, delignification, kinetics

Acknowledgements: The research was carried at the expense of the NArFU Development Program for 2021–2035, contract D-384.2024, using the equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment “Arktika” of the Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov.

For citation: Veshnyakov V.A., Yokubjanov M.R., Pikovskoi I.I., Khabarov Yu.G. Nitration of Hydrolysis Lignin with Nitric Acid in Dimethyl Sulfoxide and Water. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2025, no. 4, pp. 185–201. (In Russ.).

<https://doi.org/10.37482/0536-1036-2025-4-185-201>

Введение

Устойчивое развитие в части рационального природопользования имеет тенденцию к переходу от ископаемого углеродного к возобновляемому растительному сырью [23], в т. ч. в энергетическом плане [17]. С начала XXI в. в развитых и некоторых развивающихся странах начался бурный рост производства этилового спирта из биомассы растений (биоэтанола) для использования в качестве компонента моторных топлив [30]. Получение биоэтанола 2-го поколения, основа которого – непищевое растительное сырье, ограничено из-за особенностей строения лигноцеллюлозной биомассы и большей сложности технологий ее переработки, но, тем не менее, перспективно [12]. В качестве побочного продукта при этом остается гидролизный лигнин (ГЛ), который утилизируют в основном сжиганием. В СССР была широко развита гидролизная промышленность, производившая помимо этилового спирта кормовые дрожжи, фурфурол и другие продукты из отходов лесопиления и деревообработки. Однако ГЛ тогда рассматривался как отход и вывозился в отвалы – в них накоплены десятки миллионов тонн ГЛ [24]. Вопросы утилизации ГЛ из отвалов для исследователей из стран бывшего СССР всегда имели актуальность с экологической точки зрения, сегодня же ГЛ, как и другие технические лигнины, привлекает внимание многих ученых во всем мире, ищущих пути валоризации данного вида отходов, в т. ч. повышения экономической привлекательности производства биоэтанола 2-го поколения [26].

ГЛ в неизменном виде был исследован, например, в качестве удобрений [1], сорбентов радионуклидов [7]. Путем химической модификации ГЛ могут быть получены сорбенты с улучшенными сорбционными свойствами [18, 19]. ГЛ часто рассматривается как сырье для изготовления углеродных сорбентов [8, 14] и электродных материалов [22]. ГЛ преобразуем в низкомолекулярные соединения пиролизом, гидрогенолизом, гидротермальной или органосольвентной обработкой [21]. Деполимеризация ГЛ с извлечением растворимых продук-

тов также может быть проведена при использовании щелочи [20], пероксида водорода [5], азотной кислоты [10, 11].

Нитрование лигнина в водной среде, в присутствии воды сопровождается его окислением с уменьшением содержания метоксильных групп и увеличением количества карбоксильных групп [4, 6], а также деполимеризацией, обеспечивающих растворение лигнина в воде [10, 11, 13]. Как известно, продукты нитрования лигнина хорошо растворяются в щелочах [6], что используется при делигнификации лигноцеллюлозных материалов азотной кислотой с последующей щелочной экстракцией для растворения продуктов нитрования лигнина [4, 15].

Исследованиями нитрования ГЛ, выполненными Д.Е. Лахмановым, было установлено, что лигнин Класона (ЛК) и ГЛ полностью превращаются в водорастворимые в кислой среде продукты за 15...20 мин обработки смесями диметилсульфоксид (ДМСО)–азотная кислота и диоксан–азотная кислота в соотношении 4:1 по объему [10]. В этой работе использовали ДМСО как соразтворитель при нитровании ГЛ с последующим подщелачиванием реакционной смеси для растворения образующихся из лигнина продуктов.

Цель – изучение нитрования ГЛ смесями концентрированной азотной кислоты с ДМСО (ДМСО– HNO_3) или водой (H_2O – HNO_3) с дальнейшим растворением продуктов нитрования лигнина в щелочи для их перевода в водный раствор с определением кинетических параметров процесса делигнификации и молекулярно-массовых характеристик продуктов.

Объекты и методы исследования

Реактивы и материалы. При проведении экспериментов были использованы следующие реактивы: HNO_3 (х.ч., 65 %), NaOH (ч.д.а), ДМСО (х.ч.), толуол (ч.д.а.), H_2SO_4 (х.ч., 94 %), этанол (ректификат, 95 %). Исследование выполняли на образце ГЛ Кировского биохимического завода с производственной линии, который предварительно отмывали горячей водой, высушивали на воздухе, измельчали (использовали фракцию не более 1 мм) и обессмоливали экстракцией в аппарате Сокслета смесью спирт–толуол (1:2 по объему). Часть экспериментов осуществлена с образцом ЛК, выделенного из обессмоленных опилок еловой древесины (фракция 0,25...0,5 мм). Содержание в ГЛ (обессмоленном) ЛК – 80,0±0,5 %, золы – 1,1±0,3 %, элементный состав, %: С – 63,4; Н – 6,65; N – 0,1; S – 0,15.

Методика обработки образца лигнина азотной кислотой. Навеску воздушно-сухого образца лигнина (ГЛ или ЛК) массой 0,1 г помещали в градуированную пробирку вместимостью 25 мл, добавляли 1 мл смеси ДМСО– HNO_3 или H_2O – HNO_3 различного соотношения (по объемам при смешении). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане или в термостате при заданной температуре. После нагревания в пробирку добавляли 10 мл 1 М раствора NaOH , доводили водой до 25 мл и фильтровали через обеззоленный бумажный фильтр, промывая осадок водой. Для записи электронных спектров фильтрат собирали в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили водой до метки, после чего дополнительно разбавляли в 50 раз.

Для определения кинетических параметров делигнификации ГЛ исследовали переход лигнинной части ГЛ в растворимую форму. Для этого проводили

обработку ГЛ, как указано выше. Для фильтратов после разбавления строили зависимости оптической плотности при 280 нм от продолжительности нагревания. Осадки после фильтрования сушили при 105 °С до постоянной массы, по результатам взвешивания строили зависимости выхода осадка относительно исходной массы ГЛ (w , %) от продолжительности нагревания реакционной смеси. Затем пересчитывали эти значения в количество лигнина относительно исходного содержания ЛК в ГЛ (L , %) в данный момент проведения реакции. При необходимости отсекали индукционные периоды и строили зависимости натурального логарифма L от времени на активных участках кинетических кривых. По уравнениям линий тренда определяли константы наблюдаемых скоростей делигнификации ГЛ при различных температурах. Для нахождения энергий активации делигнификации ГЛ в среде ДМСО–HNO₃ и H₂O–HNO₃ были установлены зависимости натурального логарифма скоростей делигнификации от обратной термодинамической температуры и по тангенсу угла наклона прямой рассчитана энергия активации в соответствии с уравнением Аррениуса.

Методика записи электронных спектров. Электронные спектры растворов записывали на спектрофотометре UV-1650PC Shimadzu (Япония) или UV-1900i Shimadzu (Япония) в кварцевых кюветах с толщиной рабочего слоя 1 см относительно воды в диапазоне длин волн 200...500 нм.

Методика записи ИК-спектров. ИК-спектры фиксировали в диапазоне волновых чисел 4000...400 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрофотометре FTIR-8400 S Shimadzu (Япония) с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, или ATR) MIRacle™ Pike Technologies (США), призма – селенид цинка, число сканирований – 128. Перед измерениями прописывали базовую линию. ИК-спектры представлены в виде ATR-спектров.

Методика определения элементного состава. Элементный состав устанавливали на CHNS анализаторе EA-3000 EuroVector (Италия).

Методика определения молекулярно-массовых характеристик. Молекулярные массы получали методом гель-фильтрационной эксклюзионной хроматографии с использованием ВЭЖХ-системы LC-20 Prominence Shimadzu (Япония), состоящей из автодозатора SIL-20A, 2-плунжерного насоса LC-20AD, вакуумного дегазатора DGU-A3, термостата колонок STO-20A, спектрофотометрического детектора SPD-20A. Разделение компонентов проводили на колонке для анализа полимеров MCX 300×8 мм с размером пор 1000+10000 Å PSS (Германия) при температуре 40 °С, скорость потока подвижной фазы – 1,0 мл/мин, объем вводимой пробы – 20 мкл, продолжительность анализа – 30 мин, детектирование – при 280 нм, элюент – 0,05 М водный раствор NaOH. Градуировку системы проводили по полистиролсульфонату натрия PSS (Германия) с молекулярными массами 800...150·10³ г/моль при концентрации 1 мг/мл в 0,05 М водном растворе NaOH. Аналит разбавляли 0,05 М водным раствором NaOH, фильтровали через шприцевой фильтр и вводили необходимый объем в хроматографическую систему.

Результаты исследования и их обсуждение

Подбор условий нитрования лигнина Класона. ЛК был выбран в качестве модели лигнина ГЛ, т. к. ЛК в отличие от ГЛ не содержит полисахаридов. Ранее было установлено [10], что в результате обработки ЛК смесями 1,4-диок-

сан- HNO_3 и DMCO-HNO_3 соотношения 4:1 по объему через 15 мин нагревания он полностью переходил в продукты, которые растворялись в реакционной смеси. Поэтому в данном исследовании для подбора условий нитрования ЛК использовали смеси DMCO-HNO_3 при различных соотношениях компонентов, а нагревание на кипящей водяной бане проводили в течение 10 мин, чтобы иметь возможность отделить нерастворенную часть (остаток) продуктов обработки. В данном случае реакционную смесь не подщелачивали после нагревания, а сразу разбавляли водой, т. е. раствор оставался кислым. Нерастворимую в кислой среде часть отфильтровывали, промывали водой и сушили до постоянной массы с помощью анализатора влажности MA 35 Sartorius (Германия). Выход кислотонерастворимой части (рис. 1) повышался с увеличением содержания DMCO и, соответственно, с уменьшением количества азотной кислоты в реакционной смеси. Рост концентрации азотной кислоты в реакционной смеси приводил к более глубокой деградации лигнина до водорастворимых продуктов за счет деполимеризации и окисления. Таким образом, часть продуктов нитрования ЛК становилась кислоторастворимой, а другая оставалась кислотонерастворимой. Как видно из рис. 1, при соотношениях смеси DMCO-HNO_3 от 4:1 до 6:1 выход кислотонерастворимых продуктов оказывался примерно на одном уровне – около 85 %, что объясняется незначительным изменением объемной доли DMCO в реакционной смеси с 80 до 86 %.

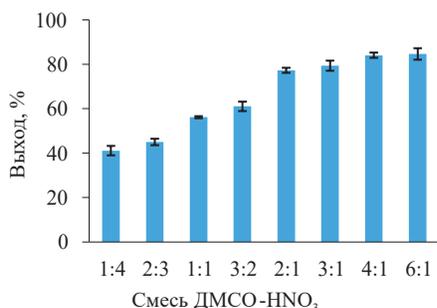


Рис. 1. Выход кислотонерастворимых продуктов при обработке ЛК в условиях температуры 100 °С в течение 10 мин смесями DMCO-HNO_3 в различных соотношениях

Fig. 1. The yield of acid-insoluble products during the treatment of Klason lignin at a temperature of 100 °C for 10 min with DMSO-HNO_3 mixtures in various ratios

При подщелачивании раствором гидроксида натрия реакционных смесей после обработки ЛК при 100 °С в течение 10 мин смесями DMCO-HNO_3 весь ЛК растворялся, т. е. продукты были полностью растворимы в щелочной среде, что характерно для нитрованных лигнинов [4]. На рис. 2 представлены электронные спектры щелочных растворов реакционных смесей и фильтратов, подщелоченных после отделения кислотонерастворимых продуктов, а также вклад кислоторастворимых и кислотонерастворимых частей в поглощение при 280 нм их щелочных растворов. Как видно из электронных спектров щелочных растворов реакционных смесей, в которых присутствовали как кислоторастворимые, так и кислотонерастворимые продукты, характерная для лигнинов полоса поглощения при 280 нм уменьшалась при увеличении количества азотной кислоты в смеси с DMCO . Это также подтверждает деградацию лигнина под действием азотной кислоты, а образующиеся вещества становятся все более растворимыми в кислой среде. Например, для смесей DMCO-HNO_3 при соотношении компонентов 4:1 и 6:1 на спектрах реакционных смесей хорошо различима полоса поглощения при 280 нм в виде плеча, указывающая на присутствие ароматических структур, свойственных для лигнина [25].

С другой стороны, при использовании смеси ДМСО–HNO₃ 1:4 на спектрах в форме небольших плеч присутствуют полосы поглощения примерно при 300 и 350 нм, характерные для ароматических структур лигнина с сопряженными карбонильными группами [25], что подтверждает окисление лигнина в этих условиях. Соответственно, с увеличением количества азотной кислоты в реакционной смеси в фильтраты переходит больше продуктов, растворимых в кислой среде, поэтому интенсивность поглощения в исследованной области у них выше. На рис. 2 также показан вклад в общее поглощение щелочных растворов при 280 нм кислотонерастворимых и кислоторастворимых продуктов (фильтратов). При этом доля первых (на столбиках диаграммы показаны значения в процентах от общего поглощения при 280 нм) в целом коррелирует с их массами, представленными на рис. 1.

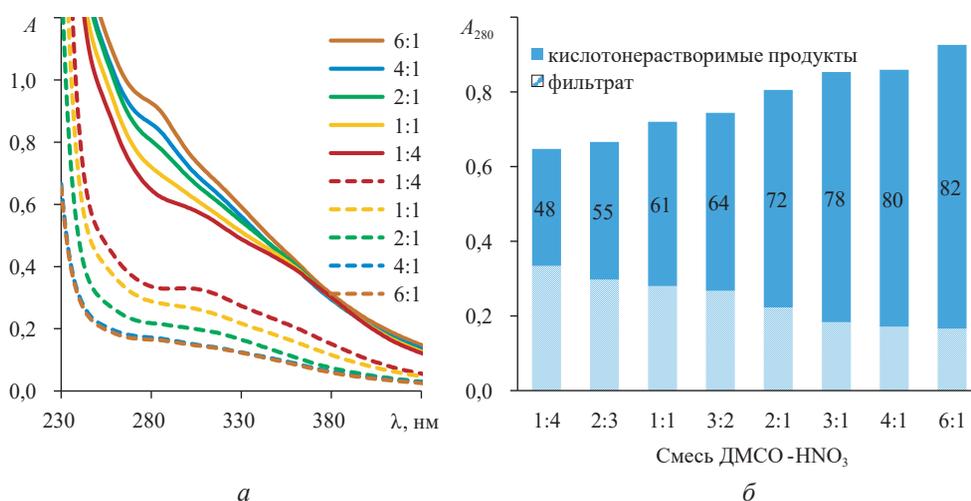


Рис. 2. Электронные спектры (а) щелочных растворов реакционных смесей (сплошные линии) и фильтратов (пунктирные линии), подщелоченных после отделения кислотонерастворимых продуктов, а также вклад в общее поглощение (б) щелочных растворов кислотонерастворимых и кислоторастворимых продуктов/фильтратов после обработки ЛК при 100 °С в течение 10 мин смесями ДМСО–HNO₃ в различных соотношениях

Fig. 2. The electronic spectra (a) of alkaline solutions of reaction mixtures (solid lines) and filtrates (dashed lines) alkalized after separation of acid-insoluble products, as well as the contribution to the total absorption (b) of alkaline solutions of acid-insoluble and acid-soluble products/filtrates after the treatment of Klason lignin at 100 °C for 10 min with DMSO–HNO₃ mixtures in various ratios

Некоторые кислотонерастворимые продукты были проанализированы с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа, для этого их выделяли в специальной серии с высушиванием на воздухе. На рис. 3 приведены ИК-спектры исходного ЛК и кислотонерастворимых продуктов его обработки смесями ДМСО–HNO₃ в соотношении 4:1 и 3:2. Для других соотношений смесей (1:1, 3:2 и 1:4) ИК-спектры продуктов были практически такими же, как и для представленного на рис. 3 продукта (при соотношении компонентов смеси 3:2), что указывает на близкое строение этих кислотонерастворимых образцов. Увеличение концентрации азотной кислоты в реакционной смеси приводит к более глубокой деградации ЛК с растворением получаемых при нитровании лигнина веществ.

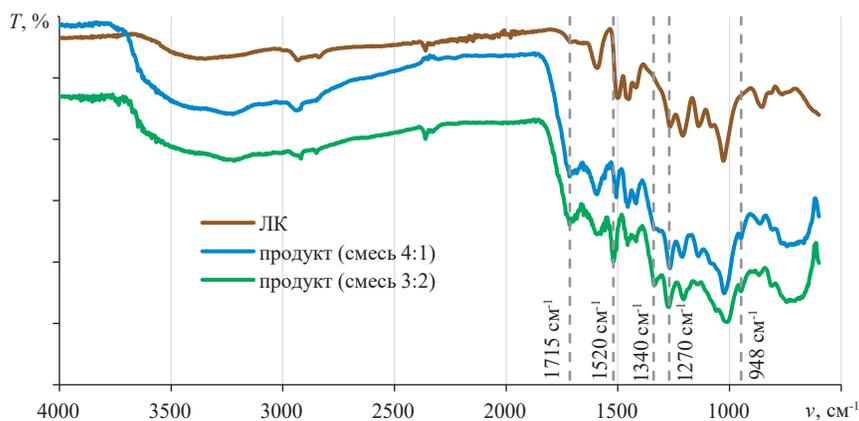


Рис. 3. ИК-спектры ЛК и кислотонерастворимых продуктов его обработки при 100 °С в течение 10 мин смесью ДМСО–HNO₃ в различных соотношениях

Fig. 3. The IR spectra of Klason lignin and acid-insoluble products of its treatment at 100 °C for 10 min with DMSO–HNO₃ mixture in various ratios

Исходный ЛК имеет ИК-спектр с характерными для лигнинов полосами поглощения [16]: 3500...3100 см⁻¹ (ОН-группы), 2920...2930 и 2850 см⁻¹ (С–Н-связи CH₃-, CH₂- и OCH₃-групп), плечо 1715 с 1650 см⁻¹ (C=O), 1595 и 1500 см⁻¹ (ароматические кольца), 1458 см⁻¹ (С–Н-связи CH₃-, CH₂-групп), 1417 см⁻¹ (С=C-связи с С–Н-связями ароматических колец), 1267 см⁻¹ (гвацильные кольца), 1208 см⁻¹ (С–С- с С–О- и С=О-связями), 1138 см⁻¹ (С–Н-связи гвацильных колец), плечо 1082 см⁻¹ (С–О-связи вторичных спиртов), 1025 см⁻¹ (С–Н-связи ароматических колец с С–О-связями первичных спиртов и простых эфирных групп), 853 см⁻¹ (С–Н-связи ароматических колец).

На ИК-спектрах кислотонерастворимых продуктов обработки ЛК (рис. 3) есть новые или более интенсивные полосы поглощения: 1715 см⁻¹ (С=О-связи СО- и СООН-групп), 1520 и 1340 см⁻¹ (N–O-связи нитро-групп), 1270 см⁻¹ (С–О-связей СООН-групп), 948 см⁻¹ (О–Н-связи СООН-групп) [27, 28]. Это свидетельствует о том, что наряду с нитрованием происходит и окисление ЛК азотной кислотой. При этом для смеси ДМСО–HNO₃ в соотношении 4:1 у продукта полоса 1520 см⁻¹ почти не видна, она перекрыта полосой 1500 см⁻¹ валентных колебаний ароматических колец, а полоса 1340 см⁻¹ присутствует в виде плеча. При повышении содержания азотной кислоты в смеси с ДМСО на спектрах кислотонерастворимых продуктов полосы валентных колебаний нитро-групп при 1520 и 1340 см⁻¹ являются более интенсивными, что указывает на превосходящую глубину нитрования ЛК. Кроме того, более глубокое нитрование ЛК также подтверждают данные элементного анализа кислотонерастворимых продуктов, полученных при использовании смесей ДМСО–HNO₃ составов 4:1 и 1:1, соответственно, %: С – 54,6 и 50,5; Н – 5,70 и 5,39; N – 4,71 и 5,59; S – 0,13 и 0,15 (элементный состав исходного ЛК, %: С – 66,2; Н – 7,04; N – 0,1; S – 0,14). Следовательно, при использовании смеси ДМСО–HNO₃ при соотношении компонентов 4:1 нитрование и деградация ЛК происходят в меньшей степени. При этом за счет окисления и деполимеризации ЛК образующиеся продукты полностью растворимы в щелочной среде.

Кинетические исследования. Кинетические исследования проводили на образце промышленного ГЛ, из которого были удалены экстрактивные веще-

ства, а содержание остаточных полисахаридов составляло 20 %. Для нитрования ГЛ использовали смесь ДМСО– HNO_3 в соотношении 4:1, т. к. в этом случае происходила минимальная деградация лигнина в отличие от смесей с большим содержанием азотной кислоты. Кроме того, было обнаружено, что при замене ДМСО на воду в смеси с азотной кислотой при нитровании ГЛ образующиеся продукты также полностью растворялись при подщелачивании, а в остатке сохранялась полисахаридная часть ГЛ. В кинетических экспериментах отделяли нерастворившуюся долю для определения ее массы, а щелочные фильтраты спектрофотометрировали. На рис. 4 и 5 приведены соответственно зависимости оптической плотности при 280 нм щелочных растворов продуктов нитрования ГЛ и выходы нерастворившихся остатков от продолжительности нагревания при 60...100 °С (точки при 20, 40 и 60 °С являются средними значениями из 2 повторений, остальные точки выполнены без повторений).

Анализ рис. 4 позволяет заключить, что в обоих случаях при 100 °С в щелочной раствор быстро переходили продукты нитрования ГЛ, достигая максимума через 2 мин реакции. За это время (рис. 5) весь лигнин из ГЛ выделялся в раствор, и масса остатка переставала уменьшаться, его количество соответствовало содержанию полисахаридов в образце ГЛ после удаления экстрактивных веществ. Продолжение такой обработки сопровождалось деградацией лигнина, т. к. поглощение фильтратов при 280 нм снижалось.

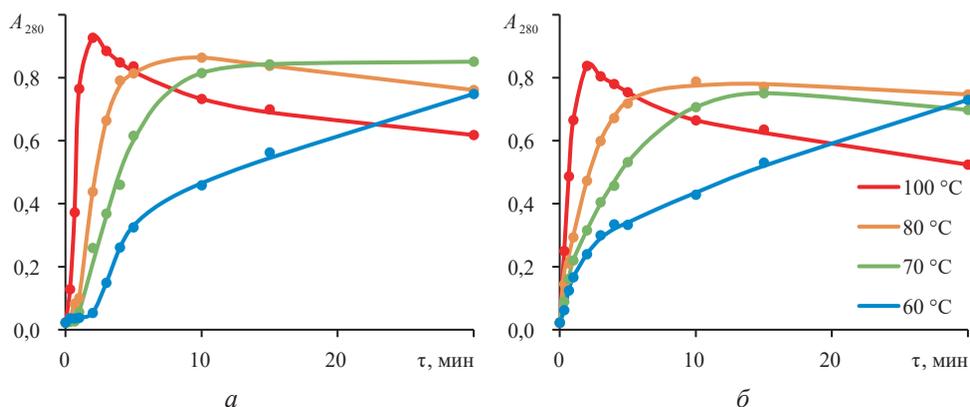


Рис. 4. Кинетические зависимости нитрования ГЛ смесями ДМСО– HNO_3 (а) и H_2O – HNO_3 (б) при соотношении компонентов 4:1 и различных температурах реакции

Fig. 4. The kinetic dependences of hydrolysis lignin nitration with DMSO– HNO_3 (a) and H_2O – HNO_3 (b) mixtures at a component ratio of 4:1 and different reaction temperatures

Следовательно, приводящие к растворению деполимеризация и окисление лигнина протекают одновременно. Снижение температуры обработки сопровождалось уменьшением скоростей деполимеризации и окисления, обеспечивающих растворение лигнина, а также замедлением его деградации, потому что оптические плотности при 280 нм оказались больше, чем при 100 °С, для 80 и 70 °С уже на 10-й минуте, а при 60 °С – на 30-й минуте. При 80 °С в течение первых 10 минут происходило полное растворение лигнина в случаях использования смеси как ДМСО– HNO_3 , так и H_2O – HNO_3 (рис. 5).

Особенностью обработки ГЛ смесью ДМСО– HNO_3 оказалось наличие более длительных индукционных периодов, увеличивающихся со снижением температуры реакции. При 100 °С индукционный период в варианте использования смеси ДМСО– HNO_3 менее заметен, однако оптические плотности при

280 нм в первые 20 и 40 с были меньше, чем в варианте со смесью $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$. Это, возможно, связано с тем, что в случае применения смеси $\text{DMCO}-\text{HNO}_3$ окисление происходит в меньшей степени, т. е. растворимые в щелочи продукты образуются медленнее. Возможно, в водной среде растворение лигнина ГЛ протекает в первую очередь за счет деполимеризации более доступных «поверхностных» слоев лигнина. При использовании DMCO , вероятно, проникновение реагентов в матрицу ГЛ глубже.

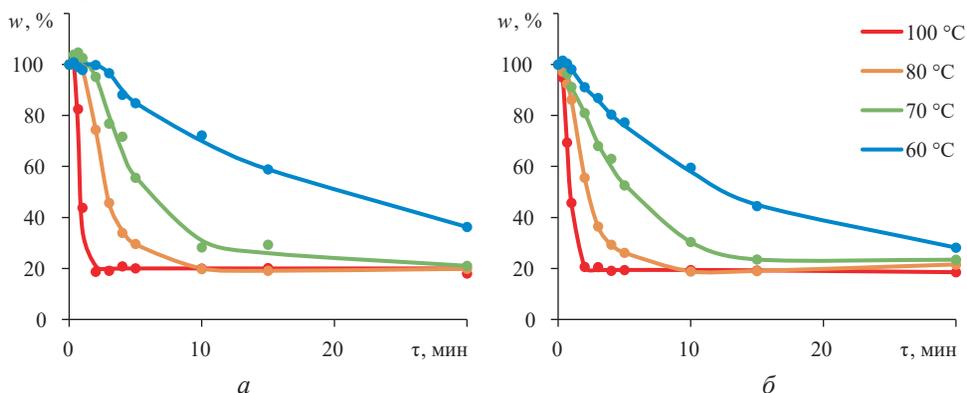


Рис. 5. Кинетические зависимости делигнификации ГЛ смесями $\text{DMCO}-\text{HNO}_3$ (а) и $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ (б) при соотношении компонентов 4:1 и различных температурах реакции
Fig. 5. The kinetic dependences of hydrolysis lignin delignification with $\text{DMSO}-\text{HNO}_3$ (a) and $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ (b) mixtures at a component ratio of 4:1 and different reaction temperatures

Таким образом, кинетическое описание накопления растворимых в щелочи продуктов, по результатам спектрофотометрии, осложняется их деградацией и изменением спектров. Для кинетических расчетов использовали зависимости количества лигнина относительно его исходного содержания в ГЛ в данный момент времени от продолжительности реакции, т. е. изучали делигнификацию ГЛ, без анализа процессов деполимеризации и деградации самого лигнина. Для определения констант скоростей реакций делигнификации были построены зависимости $\ln(L)$ от продолжительности (рис. 6), т. к. обычно делигнификацию описывают кинетическим уравнением 1-го порядка [9, 20].

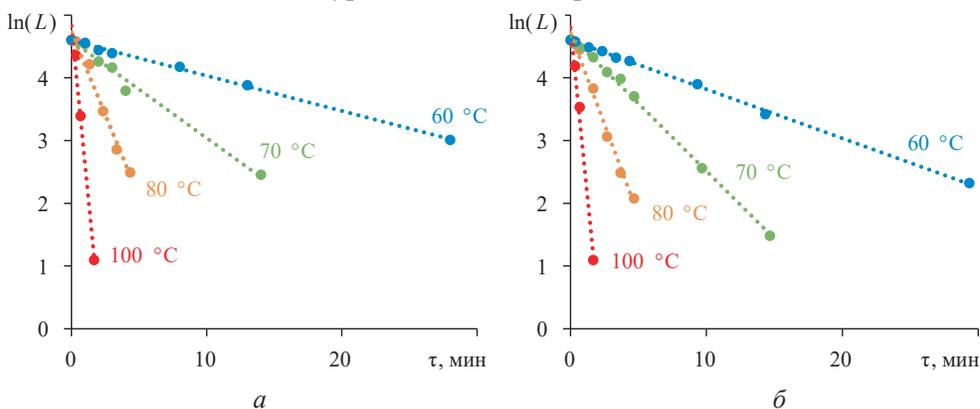


Рис. 6. Кинетические кривые делигнификации ГЛ смесями $\text{DMCO}-\text{HNO}_3$ (а) и $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ (б) при соотношении компонентов 4:1 и различных температурах
Fig. 6. The kinetic curves of hydrolysis lignin delignification with $\text{DMSO}-\text{HNO}_3$ (a) and $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ (b) mixtures at a component ratio of 4:1 and different temperatures

При построении этих зависимостей индукционные периоды были отсечены. Как видно из рис. 6, кинетические кривые делигнификации ГЛ в исследованных условиях хорошо описываются уравнениями кинетики 1-го порядка. Рассчитанные наблюдаемые константы скоростей делигнификации и коэффициенты парной корреляции уравнений построенных зависимостей $\ln(L)$ от продолжительности нагревания (с отсеченными индукционными периодами) представлены в табл. 1. Наблюдаемые константы скоростей делигнификации ГЛ при использовании смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ оказались немного больше при 60...80 °С, чем для случая смеси $\text{DMCO}-\text{HNO}_3$. Рис. 5 показывает, кинетические зависимости при 70...100 °С очень похожи, а при 60 °С делигнификация смесью $\text{DMCO}-\text{HNO}_3$ идет несколько медленнее, чем смесью $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$. Это, вероятно, говорит об изменении или замедлении скорости лимитирующего процесса делигнификации при понижении температуры в варианте опыта со смесью $\text{DMCO}-\text{HNO}_3$ в отличие от варианта $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$.

Таблица 1

Наблюдаемые константы скоростей делигнификации ГЛ
The observed rate constants of hydrolysis lignin delignification

Температура, °С	DMCO–HNO ₃			H ₂ O–HNO ₃		
	индукционный период*, с	k_1 , мин ⁻¹	R ²	индукционный период*, с	k_1 , мин ⁻¹	R ²
60	120	0,056	0,998	40	0,078	0,999
70	60	0,155	0,995	20	0,215	0,998
80	40	0,525	0,983	20	0,582	0,991
100	20	2,201	0,984	20	2,165	0,988

*Указанные индукционные периоды были исключены при построении кинетических зависимостей 1-го порядка; k_1 – наблюдаемые константы скоростей.

Рассчитанные энергии активации оказались равными соответственно 96 и 86 кДж/моль при использовании смесей $\text{DMCO}-\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$. При этом экспериментальные значения равны энергиям активации делигнификации древесины и соломы растворителями или меньше этих показателей и были больше, чем в случае щелочной делигнификации и делигнификации диоксидом хлора [20]. Высокие значения для азотной кислоты говорят, вероятно, о более конденсированной и потому менее активной структуре лигнина ГЛ в отличие от лигнина древесины или соломы. Так, например, при делигнификации гидролизного лигнина (после гидролиза рисовой соломы) гидроксидом натрия в смеси этиленгликоль–вода вторая, более медленная, заключительная стадия извлечения лигнина характеризуется энергией активации 93,9 кДж/моль, авторы [20] предполагают, что это связано с расщеплением С–С-связей остаточного лигнина. Кроме того, энергии активации, равные соответственно 82 и 93 кДж/моль, были характерны для делигнификации азотной кислотой древесины березы при извлечении остаточных 50 и 30 % лигнина, что объясняется меж- и внутриглобулярной диффузиями [3]. При этом в случае щелочной экстракции после делигнификации азотной кислотой происходит усреднение всех влияющих факторов, в результате чего энергия активации оказывается равна 71 кДж/моль [2]. Так как в ГЛ лигноуглеводная матрица нарушена по сравнению с исходной древесиной за счет удаления при гидролизе гемицеллюлоз и аморфной части целлюлозы, то предпочтительным кажется объяснение значительных

энергий активации делигнификации ГЛ более конденсированной структурой лигнина в первую очередь и лишь затем диффузионными явлениями.

Молекулярно-массовые характеристики. Молекулярно-массовое распределение (ММР) устанавливали для щелочных растворов продуктов обработки ГЛ смесями ДМСО–HNO₃ и H₂O–HNO₃ при соотношении компонентов 4:1 и температуре 100 °С в течение 2, 10 и 30 мин. Полученные кривые ММР образующихся продуктов представлены на рис. 7, а рассчитанные по ним среднечисловая (M_n), среднемассовая (M_w) и z-средняя (M_z) молекулярные массы, а также индекс полидисперсности ($D = M_w/M_n$) сведены в табл. 2.

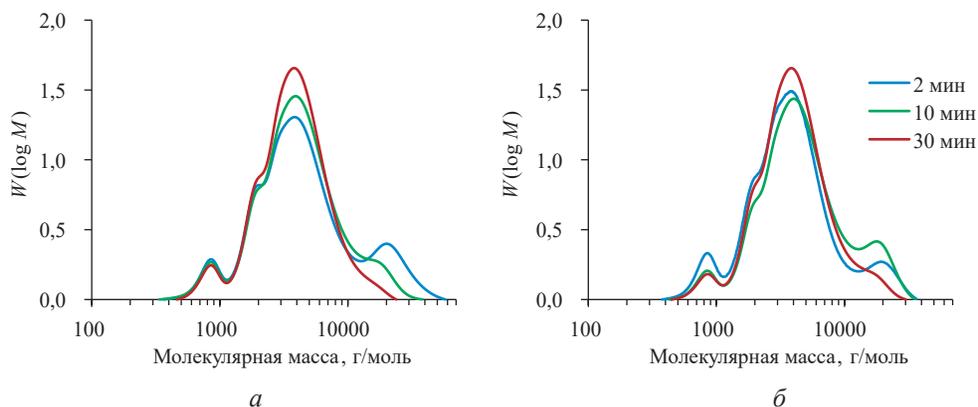


Рис. 7. ММР продуктов нитрования ГЛ при 100 °С смесями ДМСО–HNO₃ (а) и H₂O–HNO₃ (б) в соотношении 4:1 в зависимости от продолжительности нагревания

Fig. 7. The molecular mass distribution of hydrolysis lignin nitration products at 100 °С with DMSO–HNO₃ (a) and H₂O–HNO₃ (b) mixtures in a ratio of 4:1 depending on the heating duration

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики продуктов нитрования ГЛ смесями ДМСО–HNO₃ и H₂O–HNO₃ при 100 °С

The molecular mass characteristics of hydrolysis lignin nitration products with DMSO–HNO₃ and H₂O–HNO₃ mixtures at 100 °С

Параметр	Продолжительность обработки, мин					
	ДМСО–HNO ₃			H ₂ O–HNO ₃		
	2	10	30	2	10	30
$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	3,1	3,1	2,9	2,8	3,4	3,2
$M_w \cdot 10^{-3}$, г/моль	6,7	5,3	4,4	5,2	6,2	4,8
$M_z \cdot 10^{-3}$, г/моль	15,0	9,1	6,4	10,3	11,0	7,6
D	2,2	1,7	1,5	1,9	1,8	1,5

Примечание: Соотношение компонентов в обеих смесях – 4:1.

Среднемассовые молекулярные массы соответствуют молекулярным массам лигнинов ГЛ, которые также сравнимы с молекулярными массами щелочных и сульфатных лигнинов и низкомолекулярных лигносульфонатов [29]. При этом среднечисловые молекулярные массы оказались в 1,5 раза больше, чем для продуктов окисления ГЛ пероксидом водорода в кислой среде [5]. Как видно из рис. 7, кривые ММР в обоих случаях являются полимодальными и характеризуются наличием до 3 основных фракций с молекулярными массами,

условно ограниченными соответственно до 10^3 , $10^3 \dots 10^4$ и более 10^4 г/моль. Кроме того, на кривых ММР есть плечо, указывающее на наличие фракции с молекулярной массой близкой к $2 \cdot 10^3$ г/моль. В случае использования смеси ДМСО– HNO_3 в соотношении 4:1 нитрование ГЛ сопровождалось уменьшением фракции с молекулярными массами более 10^4 г/моль при увеличении продолжительности нагревания, что также подтверждает деполимеризацию лигнина ГЛ под действием азотной кислоты. Через 2 мин нагревания реакционной смеси достигалась полная делигнификация ГЛ и максимальная оптическая плотность при 280 нм, высокомолекулярная фракция продуктов нитрования ГЛ содержала макромолекулы с молекулярными массами до $6 \cdot 10^4$ г/моль, а максимум на кривой ММР этой фракции соответствовал примерно $22 \cdot 10^3$ г/моль. Увеличение продолжительности нагревания реакционной смеси приводило к уменьшению доли высокомолекулярной фракции, продукты деполимеризации которой пополнили основную фракцию с молекулярными массами в условном диапазоне $10^3 \dots 10^4$ г/моль и максимумом на кривой ММР около $4,2 \cdot 10^3$ г/моль. При нагревании реакционной смеси, вероятно, все фракции продуктов нитрования ГЛ подвергались деполимеризации, т. к. даже для фракции до 10^3 г/моль видна тенденция к уменьшению интенсивности.

При использовании смеси H_2O – HNO_3 4:1 для нитрования ГЛ кривые ММР образующихся продуктов имеют некоторые отличия от варианта со смесью ДМСО– HNO_3 . Например, через 2 мин нагревания реакционной смеси количество высокомолекулярной фракции оказалось несколько меньше, чем при нагревании в течение 10 мин. Это может указывать на замедление или нестабильность выхода высокомолекулярной фракции продуктов нитрования из ГЛ в отсутствие ДМСО. При этом обе фракции с меньшими молекулярными массами на кривой ММР характеризуются более высокими интенсивностями, чем в случае применения смеси ДМСО– HNO_3 . Это, вероятно, подтверждает более быстрый переход в щелочной раствор элементов с меньшими молекулярными массами при использовании смеси H_2O – HNO_3 , т. е. в первую очередь осуществляется делигнификация поверхностных слоев лигнина с их более сильной деполимеризацией. Через 30 мин нагревания кривые ММР продуктов нитрования ГЛ для обеих смесей были практически одинаковыми, для них также совпали индексы полидисперсности (табл. 2). Более высокие молекулярные массы продуктов, полученных при использовании смеси H_2O – HNO_3 , возможно, объясняются более сильным окислением продуктов нитрования ГЛ такой смесью, что должно приводить и к более сильному электростатическому отталкиванию ионизованных дополнительных карбоксильных групп. В результате конформации такие макромолекулы могут занимать больший объем и определяться эксклюзионной хроматографией как более высокомолекулярные. С другой стороны, при более глубоком окислении лигнина его макромолекулы, действительно, должны иметь молекулярные массы выше за счет введенных атомов кислорода.

Молекулярно-массовые характеристики также были определены для продуктов нитрования ГЛ при 100°C в течение 10 мин смесями ДМСО– HNO_3 и H_2O – HNO_3 составов 1:4 и 1:1. Кривые их ММР оказались практически одинаковыми вне зависимости от использованной смеси и соотношения ее составляющих и, в отличие от представленных на рис. 7, не содержали высокомолекулярной фракции, а более низкомолекулярные фракции оказались смещены в

сторону меньших значений молекулярных масс. Среднечисловые и среднемассовые молекулярные массы таких продуктов равнялись соответственно около $2 \cdot 10^3$ и $3 \cdot 10^3$ г/моль. Это может говорить о некоей устойчивости образующихся продуктов к более глубокому окислению, например, для продуктов окисления ГЛ пероксидом водорода в кислой среде среднечисловая молекулярная масса также составила $2 \cdot 10^3$ [5]. В работе [5] отмечено, что растворимые продукты окисления ГЛ могут использоваться в тех же областях, что и лигносульфонаты. Такое же предположение следует высказать и о растворимых продуктах нитрования ГЛ с обеспечением необходимой глубины модификации и придания им требуемых свойств.

Заключение

Установлено, что обработка лигнина Класона ели смесями ДМСО– HNO_3 при соотношении компонентов от 1:4 до 6:1 в течение 10 мин приводит к его окислительной деградации, продукты которой растворимы в щелочной среде. При этом часть продуктов оказывается кислоторастворимой, а другая часть – кислотонерастворимой, доля последней увеличивается до 80 % и более при уменьшении количества азотной кислоты в реакционной смеси. Во всех случаях происходит нитрование и окисление лигнина, что подтверждается наличием соответствующих полос поглощения на ИК-спектрах продуктов. По данным ИК-спектроскопии установлено, что для смесей диметилсульфоксид– HNO_3 с меньшим содержанием азотной кислоты (соотношение компонентов 4:1) вводится меньше нитрогрупп, а повышение количества азотной кислоты обуславливает большее растворение лигнина, при этом кислотонерастворимые части имеют схожее строение (для соотношений компонентов смесей от 3:2 до 1:4). Делигнификация гидролизного лигнина смесями диметилсульфоксид– HNO_3 и H_2O – HNO_3 при соотношении компонентов 4:1 и температуре 60...100 °С описывается уравнениями 1-го порядка по лигнину. Кинетические зависимости характеризуются наличием индукционных периодов, продолжительность которых увеличивается с уменьшением температуры обработки, особенно для смеси диметилсульфоксид– HNO_3 . Наблюдаемые константы скоростей делигнификации оказались близкими при 100 °С для обеих смесей. Энергии активации при использовании смесей диметилсульфоксид– HNO_3 и H_2O – HNO_3 составили соответственно 96 и 86 кДж/моль. Демполимеризующее действие смесей диметилсульфоксид– HNO_3 и H_2O – HNO_3 подтверждено данными молекулярно-массового распределения продуктов нитрования гидролизного лигнина. Такие кривые для продуктов нитрования гидролизного лигнина смесями диметилсульфоксид– HNO_3 и H_2O – HNO_3 4:1 имеют полимодальный характер с 3 основными фракциями: наибольшая с молекулярной массой в условном диапазоне $10^3 \dots 10^4$ г/моль и 2 небольшие с молекулярными массами до 10^3 и более 10^4 г/моль. При этом последняя в ходе нагревания демполимеризуется азотной кислотой, пополняя основную фракцию $10^3 \dots 10^4$ г/моль. Среднечисловые молекулярные массы продуктов при различной продолжительности нитрования гидролизного лигнина смесями диметилсульфоксид– HNO_3 и H_2O – HNO_3 при соотношении веществ 4:1 находятся на уровне $3 \cdot 10^3$ г/моль, а индекс полидисперсности в процессе нитрования уменьшается соответственно с 2,2 и 1,9 до 1,5 для обеих смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Беловежец Л.А., Волчатова И.В., Медведева С.А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Хим. раст. сырья. 2010. № 2. С. 5–16.
Belovezhets L.A., Volchatova I.V., Medvedeva S.A. Promising Methods for Processing Secondary Lignocellulosic Raw Materials. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*, 2010, no. 2, pp. 5–16. (In Russ.).
2. Белькова Л.П., Громов В.С., Михайлов А.И. Полихронная кинетика процессов делигнификации древесины. 1. Процесс азотнокислотной делигнификации // Хим. древ. 1980. № 6. С. 50–58.
Bel'kova L.P., Gromov V.S., Mikhailov A.I. Polychronic Kinetics of Wood Delignification Process. 1. Nitric Acid Delignification Process. *Khimiya drevesiny*, 1980, no. 6, pp. 50–58. (In Russ.).
3. Белькова Л.П., Громов В.С., Михайлов А.И. Полихронная кинетика процессов делигнификации древесины. 2. Диффузионная кинетика азотнокислотной делигнификации // Хим. древ. 1980. № 6. С. 59–64.
Bel'kova L.P., Gromov V.S., Mikhailov A.I. Polychronic Kinetics of Wood Delignification Process. 2. Diffusion Kinetics of Nitric Acid Delignification. *Khimiya drevesiny*, 1980, no. 6, pp. 59–64. (In Russ.).
4. Горбунова О.Ф., Боголицына Г.М., Кочергина Г.Г. О делигнификации с азотной кислотой // Изв. вузов. Лесн. журн. 1991. № 3. С. 89–95.
Gorbunova O.F., Bogolitsyna G.M., Kochergina G.G. On Delignification with Nitric Acid. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 1991, no. 3, pp. 89–95. (In Russ.).
5. Евстигнеев Э.И., Юзихин О.С., Гуринов А.А., Иванов А.Ю., Артамонова Т.О., Ходорковский М.А., Бессонова Е.А., Васильев А.В. Химическое строение и физико-химические свойства окисленного гидролизного лигнина // Журн. приклад. химии. 2015. Т. 88, № 8. С. 175–183.
Evstigneyev E.I., Yuzikhin O.S., Gurinov A.A., Ivanov A.Yu., Artamonova T.O., Khodorkovskii M.A., Bessonova E.A., Vasil'ev A.V. Chemical Structure and Physicochemical Properties of Oxidized Hydrolysis Lignin. *Zhurnal prikladnoj khimii* = Russian Journal of Applied Chemistry, 2015, vol. 88, pp. 1295–1303. <https://doi.org/10.1134/S107042721508011X>
6. Иванов В.И., Чуксанова А.А., Сергеева Л.Л. Нитрование гидролизного лигнина // Изв. АН СССР. Сер.: Хим. 1957. Т. 6, № 4. С. 503–508.
Ivanov V.I., Chuksanova A.A., Sergeeva L.L. Nitration of Saccharification Lignin. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya: Khimicheskaya* = Russian Chemical Bulletin, 1957, vol. 6, pp. 513–518. <https://doi.org/10.1007/BF01171974>
7. Капустина И.Б., Москальчук Л.Н., Матюшонок Т.Г., Позылова Н.М., Хололович М.Е. Исследование гидролизного лигнина в целях возможного использования в качестве мелиорант-сорбента для реабилитации загрязненных радионуклидами почв // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 1. С. 17–22.
Kapustina I.B., Moskalchuk L.N., Matyushonok T.G., Pozylova N.M., Khololovich M.E. Investigation of Hydrolysis Lignin for the Purpose of its Possible Use as a Land Reclamation Sorbent for Rehabilitation of Soils Polutted with Radionuclides. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya* = Chemistry for Sustainable Development, 2006, vol. 14, no. 1, pp. 13–18.
8. Романенко К.А., Богданович Н.И., Канарский А.В. Получение активных углей пиролизом гидролизного лигнина // Изв. вузов. Лесн. журн. 2017. № 4. С. 162–171.
Romanenko K.A., Bogdanovich N.I., Kanarskiy A.V. Obtaining of Activated Carbons by Pyrolysis of Hidrolytic Lignin. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2017, no. 4, pp. 162–171. (In Russ.). <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2017.4.162>

9. Сорокин В.И., Бакина Г.Г. Особенности делигнификации древесины различных пород при взаимодействии с растворами азотной кислоты // Хим. древ. 1980. № 5. С. 53–59.

Sorokin V.I., Bakina G.G. Features of Delignification of Wood of Different Species during Interaction with Nitric Acid Solutions. *Khimiya drevesiny*, 1980, no. 5, pp. 53–59. (In Russ.).

10. Хабаров Ю.Г., Лахманов Д.Е. Деполимеризация конденсированных лигнинов под действием азотной кислоты // Изв. вузов. Лесн. журн. 2014. № 5. С. 173–181.

Habarov U.G., Lakhmanov D.E. Depolymerization of Condensed Lignins with Hydrogen Nitrate. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2014, no. 5, pp. 173–181. (In Russ.).

11. Хабаров Ю.Г., Лахманов Д.Е., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В. Изучение продуктов реакции гидролизного лигнина с азотной кислотой // Изв. АН. Сер.: Хим. 2016. Т. 65, № 1. С. 237–244.

Khabarov Yu.G., Lakhmanov D.E., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V. Studies of Reaction Products of Hydrolytic Lignin with Nitric Acid. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya: Khimicheskaya* = Russian Chemical Bulletin, 2016, vol. 65, pp. 237–244.

<https://doi.org/10.1007/s11172-016-1291-5>

12. Aditiya H.B., Mahlia T.M.I., Chong W.T., Nur H., Sebayang A.H. Second Generation Bioethanol Production: A Critical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 66, pp. 631–653. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>

13. Ahmad Z., Paleologou M., Xu C.C. Oxidative Depolymerization of Lignin Using Nitric Acid under Ambient Conditions. *Industrial Crops and Products*, 2021, vol. 170, art. no. 113757. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113757>

14. Bergna D., Varila T., Romar H., Lassi U. Activated Carbon from Hydrolysis Lignin: Effect of Activation Method on Carbon Properties. *Biomass and Bioenergy*, 2022, vol. 159, art. no. 106387. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106387>

15. Danielewicz D. Nitric Acid-Alkali Two-Stage Pulping of Wheat Straw, Industrial Hemp, and *Miscanthus x giganteus*. *BioResources*, 2023, vol. 18, iss. 4, pp. 7629–7644. <https://doi.org/10.15376/biores.18.4.7629-7644>

16. Hemmilä V., Hosseinpourpia R., Adamopoulos S., Eceiza A. Characterization of Wood-Based Industrial Biorefinery Lignosulfonates and Supercritical Water Hydrolysis Lignin. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, vol. 11, pp. 5835–5845.

<https://doi.org/10.1007/s12649-019-00878-5>

17. Khan N., Sudhakar K., Mamat R. Role of Biofuels in Energy Transition, Green Economy and Carbon Neutrality. *Sustainability*, 2021, vol. 13, no. 22, art. no. 12374.

<https://doi.org/10.3390/su132212374>

18. Khvan A.M., Abduazimov B.B., Abduazimov Kh.A. Nitration of Lignin and Sorptive Properties of the Resulting Products. *Chemistry of Natural Compounds*, 2002, vol. 38, pp. 471–472. <https://doi.org/10.1023/A:1022128130251>

19. Kozhevnikov A.Yu., Semushina M.P., Podrukhina E.A., Kosyakov D.S. Modification of Hydrolysis Lignin by Hydrogen Peroxide to Obtain an Effective Adsorbent of Highly Toxic Rocket Fuel. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2017, vol. 19, no. 2, pp. 155–161. <https://doi.org/10.18321/ectj646>

20. Lo C.-C., Chang Y.-W., Chen Y.-L., Liu Y.-L., Wu H.-S., Sun Y.-M. Lignin Recovery from Rice Straw Biorefinery Solid Waste by Soda Process with Ethylene Glycol as Co-Solvent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, vol. 126, pp. 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.07.030>

21. Menezes F.F., Nascimento V.M., Gomes G.R., Rocha G.J.M., Strauss M., Junqueira T.L., Driemeier C. Depolymerization of Enzymatic Hydrolysis Lignin: Review of Technologies and Opportunities for Research. *Fuel*, 2023, vol. 342, art. no. 127796.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127796>

22. Pan C., Ji Y., Ren S., Lei T., Dong L. Lignin-Derived Activated Carbon as Electrode Material for High-Performance Supercapacitor. *Molecules*, 2025, vol. 30, no. 1, art. no. 89. <https://doi.org/10.3390/molecules30010089>

23. Popescu C., Dissanayake H., Mansi E., Stancu A. Eco Breakthroughs: Sustainable Materials Transforming the Future of Our Planet. *Sustainability*, 2024, vol. 16, no. 23, art. no. 10790. <https://doi.org/10.3390/su162310790>

24. Rabinovich M.L. Lignin By-Products of Soviet Hydrolysis Industry: Resources, Characteristics, and Utilization as a Fuel. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2014, vol. 48, no. 7–8, pp. 613–631.

25. Ruwoldt J., Tanase-Opedal M., Syverud K. Ultraviolet Spectrophotometry of Lignin Revisited: Exploring Solvents with Low Harmfulness, Lignin Purity, Hansen Solubility Parameter, and Determination of Phenolic Hydroxyl Groups. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, iss. 50, pp. 46371–46383. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04982>

26. Sethupathy S., Morales G.M., Gao L., Wang H., Yang B., Jiang J., Sun J., Zhu D. Lignin Valorization: Status, Challenges and Opportunities. *Bioresource Technology*, 2022, vol. 347, art. no. 126696. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126696>

27. Smith B.C. Organic Nitrogen Compounds X: Nitro Groups, an Explosive Proposition. *Spectroscopy*, 2020, vol. 35, no. 9, pp. 27–31.

28. Smith B.C. The C=O Bond, Part III: Carboxylic Acids. *Spectroscopy*, 2018, vol. 33, iss. 1, pp. 14–20.

29. Vishtal A., Kraslawski A. Challenges in Industrial Applications of Technical Lignins. *BioResources*, 2011, vol. 6, iss. 3, pp. 3547–3568. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.6.3.vishtal>

30. Walker G.M. 125th Anniversary Review: Fuel Alcohol: Current Production and Future Challenges. *Journal of the Institute of Brewing*, 2011, vol. 117, iss. 1, pp. 3–22. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2011.tb00438.x>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest