

# ПУТИ ПОЛНОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.В. Будаева<sup>1</sup>, Р.Ю. Митрофанов<sup>1</sup>, В.Н. Золотухин<sup>1</sup>, М.В. Обрезкова<sup>1</sup>,  
Е.А. Скиба<sup>1</sup>, С.Г. Ильясов<sup>1</sup>, Г.В. Сакович<sup>1</sup>, Л.А. Опарина<sup>2</sup>, О.В. Высоцкая<sup>2</sup>,  
Н.А. Колыванов<sup>2</sup>, Н.К. Гусарова<sup>2</sup>, Б.А. Трофимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения РАН

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
Сибирского отделения РАН

*В результате проведенных исследований сотрудниками ИПХЭТ СО РАН показана перспективность использования российских видов нетрадиционного недревесного сырья в качестве как источников целлюлозы с целью дальнейшей химической модификации, так и субстратов для ферментативного гидролиза. Сотрудниками ИриХ им. А.Е. Фаворского получена первая систематизированная информация о закономерностях термокаталитического гидролиза, алкоголиза и гидрогенолиза гидролизного лигнина и найдены подходы к переработке лигнина в прекурсоры биотоплива.*

*Ключевые слова: растительное сырье, целлюлоза, химическая модификация, ферментативный гидролиз, гидролизный лигнин, термокаталитический гидролиз, алкоголиз, гидрогенолиз, прекурсоры биотоплива.*

## ВВЕДЕНИЕ

Растительные ресурсы, являясь признанными и одними из основных богатств на земле, весьма разнообразны: древесина хвойная и лиственная, элитный хлопок, лен волокнистый и масличный, ряд крахмалсодержащих культур, злаки, морские водоросли [1]. Около 1/20 общей продуктивности биосферы составляют продукты сельскохозяйственного производства, которые ежегодно дают 8,7 млрд. т органического вещества. В связи с бережным отношением к мировым лесам, во всех странах легко возобновляемое (дешевое) недревесное сырье становится главным объектом исследований и разработок комплексных и экологически чистых технологий в востребованные продукты [2, 3].

При этом независимо друг от друга развиваются несколько самостоятельных направлений, таких как, например, технология получения целлюлозы с одной стороны, и производство этанола через выделение растительных волокон, их ожигание и сбраживание [4].

Биоэтанол рассматривается не только в качестве самостоятельной добавки к топливу, но и сырьевым источником получения олефинов, углеводородов ароматического и бензинового ряда посредством каталитической конверсии [5, 6].

Энергетические растения, биомасса большинства которых содержит целлюлозу не более 50 %, составляют самую востребован-

ную на сегодняшний день группу целлюлозосодержащего сырья (ЦСС). Разрабатываются различные способы переработки мискантуса, гигантского тростника и т. п. в простые эфиры целлюлозы [7, 8], а также в сбраживаемые сахара [9-12]. Следует отметить, что в редких работах обсуждаются свойства и возможности использования второго биополимера – лигнина [12].

**Целью** настоящей работы по комплексной переработке недревесного сырья является исследование химического и биотехнологического способов превращения ЦСС в ценные продукты.

Особое отношение к лигнину обусловлено тем, что в последнее десятилетие возобновляемое сырье (биомасса или ее компоненты) рассматривают как альтернативу нефти в получении топлива [13, 14]. Интерес к биотопливу связан с поиском новых направлений энергетики, рационального использования ресурсов и снижения отходов. Производство биоэтанола и биобутанола (биотоплива первого поколения) ферментацией полисахаридов из непищевой биомассы приведет к возрастанию ресурсов лигнина – второго по масштабам растительного полимера, являющегося к тому же крупнотоннажным отходом целлюлозно-бумажной промышленности. Между тем вопросы его переработки пока еще остаются нерешенными, и острота их нарастает по мере увеличения производства биоэтанола и биобутанола. Кроме того, в России, на территории которой работали 18

## ПУТИ ПОЛНОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

гидролизных заводов, находится примерно 95 млн. т гидролизного лигнина [15], представляющего серьезную экологическую угрозу.

Современные пиролизные методы позволяют перерабатывать гидролизный лигнин в угли и сорбенты [16, 17]. Освоенных промышленностью методов химической переработки лигнина в органические продукты практически нет, за исключением технологии синтеза ванилина из лигносульфонатов [18]. Вероятно, это связано с поливариантностью структуры лигнина: его макромолекулу невозможно описать простой комбинацией нескольких замещенных фенилпропановых единиц, связанных углерод-кислородными и углерод-углеродными связями [19]. Кроме того, свойства и реакционная способность лигнина сильно зависят от способа его получения, т.е. процесса разделения лигноуглеводного комплекса.

Самый простой и дешевый способ утилизации заключается в переработке лигнина в твердое биотопливо в виде пеллет и брикетов. Это топливо может использоваться для получения тепла и электроэнергии в процессе гидролиза биомассы. Однако в настоящее время актуальной проблемой является переработка лигнина в жидкие моторные топлива [13].

Термохимические способы получения жидких топлив из лигнина включают газификацию, пиролиз и ожижение.

Эффективным методом термохимической переработки растительного сырья в энергоносители является пиролиз (термическое разложение без доступа кислорода при 500-800 °С). Образующийся при этом пиролизный газ (водород, CO, CO<sub>2</sub> и углеводороды) обладает высокой теплотворностью и может использоваться в качестве топочного газа.

Под воздействием энергии ионизирующего излучения в условиях высокотемпературного радиолитического разложения (400-500 °С) в токе метана или пропан-бутановой смеси лигнин распадается на ароматические углеводороды [20, 21]. По сравнению с обычным термолизом при радиационном нагреве выход органических жидких продуктов возрастает в два раза и достигает ~35 %. В углеводородной атмосфере полученные продукты радиолитического разложения превращаются в циклические и ациклические алканы, производные тетрагидрофурана и простые эфиры. Этот сложный процесс позволяет получать из лигнина жидкие продукты, соответствующие фракционному составу моторного топлива и имеющие октановое число 90 [20, 21].

Каталитическая газификация лигнина в сверхкритической воде (350-400 °С, 220-300 атм), как и биомассы в целом, приводит к образованию газообразных продуктов (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), выход и соотношение которых зависят от природы катализатора [22-25]. Использование рутениевых катализаторов на носителях позволяет достичь 100%-ной конверсии лигнина в водорастворимые и газообразные продукты с максимальным выходом метана [23]. Соли Pt, Pd, Rh и Ni являются эффективными, но менее селективными катализаторами газификации лигнина [24, 25]. Сернистые соединения оказывают дезактивирующее влияние на катализатор и снижают содержание метана в газообразных продуктах [26].

Основные катализаторы (NaOH, ZrO<sub>2</sub>) в процессе окислительной газификации лигнина в сверхкритической воде (400 °С, 400 атм) способствуют образованию синтез-газа и препятствуют образованию коксового остатка [22]. В последующем, например, этот синтез-газ может применяться для синтеза высших углеводородов по реакции Фишера-Тропша.

Процессы ожижения растительной биомассы в водной среде интенсивно исследуются в последнее время. Оценка целесообразности использования сверхкритической воды для деполимеризации лигнина, проведенная на примере модельных соединений, показала возможность легкого некаталитического гидролиза эфирных C-O-связей, которые являются в макромолекуле лигнина преобладающими (~2/3) [16]. Вместе с тем, в условиях акватермолиза усиливаются конденсационные процессы [27], которых можно избежать при использовании водородных доноров.

Гидрогенолиз лигнина из березовых опилок в сверхкритической воде (250-300 °С, 70 атм, 4 ч) в присутствии катализаторов (Ru, Pd, Rh, Pt на активированном угле) приводит к образованию прекурсоров биотоплива [28]. Большему выходу мономерных и димерных звеньев лигнина способствует соразворителя – 1,4-диоксана. Наиболее сложной стадией переработки лигнина в предельные углеводороды, по мнению авторов [28], является стадия деполимеризации лигнина. Полученные мономеры и димеры далее легко можно преобразовать в необходимые продукты, например, алканы с 8-9 углеродами в цепи для получения бензина, предельные углеводороды длиной цепи в 12-18 атомов углерода для дизеля и метанол.

БУДАЕВА В.В., МИТРОФАНОВ Р.Ю., ЗОЛОТУХИН В.Н., ОБРЕЗКОВА М.В., СКИБА Е.А.,  
ИЛЬЯСОВ С.Г., САКОВИЧ Г.В., ОПАРИНА Л.А., ВЫСОЦКАЯ О.В., КОЛЫВАНОВ Н.А.,  
ГУСАРОВА Н.К., ТРОФИМОВ Б.А.

Гидрогенолиз щелочного сульфатного лигнина в водном растворе сульфида натрия (300-450 °С, давление водорода 50-150 атм) в присутствии сульфидов Fe, Cu, Sn, Co, Ni, Zn приводит к образованию монофенолов и крезолов [29]. Добавки метанола или фенола способствуют конверсии лигнина в жидкие углеводороды.

Свойства сверхкритических жидкостей открывают широкие возможности для их использования в процессах ожигения лигнина и получения на его основе прекурсоров моторных топлив. Очень часто для этих процессов используют низшие спирты, поскольку их критические точки значительно ниже, чем для воды. Метанол и этанол в сверхкритических условиях (250-290 °С) в присутствии щелочных или щелочно-земельных металлов [NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>] способствуют деполимеризации лигнина за счет разрыва фенилэфирных связей [30-32]. Полученные в результате деполимеризации низкомолекулярные продукты представляют собой главным образом, алкилированные фенолы, алкокси-фенолы и алкилбензолы и могут подвергаться исчерпывающей этерификации [30] или последовательному гидропроцессингу [31], гидроочистке и гидрокрекингу [32], превращаясь в реформированные углеводородные газойли (октановое число 100-110, содержание ароматики до 65 %).

Термохимический сольволиз лигнина из различных растительных источников в муравьиной кислоте (380 °С, 2-54 ч) позволяет получать смесь различных алкилированных фенолов и углеводородов C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> с очень низким содержанием кислорода, пригодную для использования в качестве компонента, сочетаемого с традиционными горючими ископаемыми (уголь, сланцы), для приготовления моторного топлива [33-35]. Во время превращения за одну стадию происходят как деполимеризация лигнина, так и удаление кислорода с образованием воды. Использование спирта в качестве сорастворителя увеличивает выход жидкости и улучшает соотношение С/Н. Конверсия лигнина в жидкие и газообразные продукты составляет ~95%, образование коксового остатка незначительное (менее 5 %).

Однако, несмотря на некоторые достижения в исследовании процессов переработки лигнина в компоненты топлива, поиск новых, более технологичных и эффективных способов переработки лигнина в жидкие и газообразные углеводородные смеси является актуальным направлением в развитии комплексного использования биомассы как

сырья для получения всего спектра топлив.

**Целью** настоящей работы по лигнину является исследование условий переработки гидролизного лигнина методами акватермолиза, термоалкоголиза и гидрогенолиза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись солома злаков, плодовые оболочки овса, мискантус российского происхождения.

Соломы злаков (овса, пшеницы, ячменя) урожая 2006-2009 гг. собраны в Бийском районе.

Плодовые оболочки злаков были получены от ЗАО «Бийский элеватор» и представляли собой выборки отходов от массовой переработки зерна овса урожая 2007-2009 гг.

Мискантус предоставлен институтом цитологии и генетики СО РАН (ИЦиГ СО РАН), выращенный на плантациях в Новосибирской области в 2008-2010 гг. [36].

Методиками получения целлюлозы различными способами в лабораторных условиях являлись щелочная делигнификация, обработка азотной кислотой, комбинация щелочной обработки и обработки азотной кислотой, щелочная делигнификация в автоклаве, гидротропная варка в автоклаве. Базовый подход к разработке перечисленных способов получения целлюлозы выполнен в соответствии с классическими представлениями о методах переработки ЦСС [1, 37-39].

Отбелка полученных образцов технических целлюлоз была проведена в соответствии с общими представлениями о получении беленых целлюлоз в промышленности [40, 41] и при необходимости модифицирована для нетрадиционных видов целлюлоз.

Наработка укрупненных партий технической целлюлозы из плодовых оболочек овса азотнокислым способом была выполнена на опытно-промышленной установке ИПХЭТ СО РАН, включающей стандартное оборудование для химической промышленности из соответствующих марок стали, снабженное необходимым измерительным и контрольным оборудованием.

Анализ сырья, полупродуктов и целевых продуктов проводили по стандартным методикам [42].

Анализ технических и беленых целлюлоз по методикам нормативно-технической документации на целлюлозу [43-49].

Основные подходы к синтезу простых эфиров (карбоксиметилцеллюлозы и метилцеллюлозы) и сложного эфира нитрата целлюлозы были выполнены в соответствии с

## ПУТИ ПОЛНОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

методиками из литературного источника [50] с необходимыми доработками для специфичных видов сырья.

Обработку ЦСС проводили в реакторе высокого давления конструкции, разработанной и изготовленной в ИПХЭТ СО РАН.

Исследования ферментативного гидролиза проводили по методике, подробно описанной в работе [51] с использованием промышленных ферментных комплексов.

Опыты с лигнином (ИрИХ им. А.Е. Фаворского) проводились во вращающемся автоклаве объемом 1 л в водно-спиртовой среде в присутствии водорода. В качестве объекта исследования был выбран лигнин Тулунского гидролизного завода. Средняя влажность 29-30 %. рН водной вытяжки ~7. Массовая доля растворимых в органических растворителях веществ 7,8 %, водорастворимых – 2.2 % (соли карбоновых кислот). Элементный состав по основным элементам (на абсолютно сухое вещество), %: С, 60.2; Н, 6.20; S, 0.4; зола, 1.3. Н/С = 1.23; О/С = 0.40.

Растертый в ступке до однородного состояния лигнин и растворители помещали в автоклав, продували азотом для вытеснения воздуха, подавали водород (10-20 атм). Реакцию проводили при температуре 250-350 °С и аутогенном давлении 60-90 атм.

ИК спектры лигнина и полученных продуктов снимали на спектрометре Bruker JFS-25 в области 400-4000 см<sup>-1</sup>. Масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP5050A фирмы Shimadzu, (тип хроматографической колонки SPB-5, длина 60 м, внутренний диаметр 250 мкм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм; температура инжектора 150 °С, газ-носитель – гелий, скорость потока 0.7 мл/мин, деление потока 1:15; программированный подъем температуры от 60 °С до 150 °С со скоростью 5 °/мин. Масс-анализатор – квадрупольный, электронная ионизация, 70 эВ, температура ионного источника 150 °С; диапазон детектируемых масс 34-400 Да). Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q-1500 (МОМ, Венгрия), максимальная температура 700 °С, скорость нагрева на воздухе 10 °С/мин, чувствительность ДТА – 1/10.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первыми результатами исследований ИПХЭТ СО РАН по использованию соломы злаков были разработка водогрейного котла, работающего на биотопливе, преимущественно из соломы в брикетах цилиндрической формы [52, 53] и изучение свойств индивидуальных и смесевых пеллетов из ЦСС [54].

Принципиальным отличием рассматриваемых видов недревесного ЦСС от древесины является зольность в количестве не менее 5-7 %, которая препятствует легким способам извлечения целлюлозы и, как правило, является нежелательным компонентом как целлюлозы, так и лигнина при их разделении. Поэтому были проведены исследования компонентного состава и особенностей золы соломы и плодовых оболочек овса Алтайского края [55], в результате которых было установлено, что эти зольные вещества аналогично себе подобным могут быть самостоятельными целевыми продуктами при комплексной переработке отходов злаков.

Комплексная или безотходная технология переработки растительного сырья предусматривает максимальный коэффициент использования сырья с обеспечением современных требований экологии. Любое растительное сырье можно представить в виде многослойной матрицы, состоящей из основных органических веществ: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. В так называемые «сопутствующие вещества» входят экстрактивные вещества неорганического и органического происхождения, которые нередко могут стать и целевыми продуктами, несмотря на их невысокое содержание.

Так, например, в ИПХЭТ СО РАН исследована постадийная переработка растительного сырья с извлечением комплексов низкомолекулярных растительных веществ: жирорастворимой фракции, пектина, водо- и спирторастворимых фракций из соломы злаковых культур [56, 57].

Установлено, что проведение предварительной водной или спиртовой экстракции ЦСС перед щелочной делигнификацией приводит к получению более чистой технической целлюлозы и дополнительного побочного продукта, который в силу полезного состава может использоваться в качестве регулятора роста растений [58-60].

В процессе изучения щелочной делигнификации при атмосферном давлении был выделен из соломы и плодовых оболочек злаков и исследован доступными способами (ИК-спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрический анализ) недревесный лигнин. Установлено сходство и различие щелочного лигнина с диоксан-лигнином, описанным авторами [61]. Выход щелочного лигнина из отходов злаков составляет в пределах 10-18 % от массы сырья [62, 63].

Особый интерес вызывает гидротропный способ получения целлюлозы и лигнина, который основан на растворении лигнина в гид-

ротропных растворах без разрушения нативной целлюлозы и тем самым должен обеспечивать высокую реакционную способность лигнину. Показано, что гидротропная целлюлоза имеет самую высокую степень полимеризации и характеризуется большой удельной поверхностью [59, 60, 64].

Проведенные исследования по разработке различных способов получения целлюлозы из отходов переработки злаков (щелочной делигнификации, гидротропной варки, азотнокислого способа, комбинированных способов получения) позволили наработать целый ряд образцов целлюлозы из соломы и плодовых оболочек овса и определить основные характеристики полученных продуктов. Установлено, что солома и плодовые оболочки злаков, несмотря на невысокое содержание нативной целлюлозы не более 50 %, являются перспективными видами целлюлозосодержащего сырья, ежегодный урожай которого только в Алтайском крае составляет порядка 8 млн. т.

Параллельно этим работам в ИПХЭТ СО РАН был исследован российский мискантус [65-69]. Результаты проведенных исследований показывают возможность использования мискантуса возрастом уже в 2 года в качестве источника целлюлозы (выход в пределах 32-36 %).

Аналогично вышеизложенному изучены щелочная делигнификация (при атмосферном давлении и под давлением), гидротропная варка, азотнокислая варка мискантуса, в результате которых установлено, что выход технической целлюлозы из мискантуса находится на уровне и выше в некоторых случаях в сравнении с переработкой соломы, а качество – хуже в сравнении с переработкой плодовых оболочек злаков. Важнейшим технологическим параметром этого вида сырья является его способность к измельчению: соломина мискантуса с влажностью 5-7 % сохраняет прочность и гибкость и не является хрупкой. В процессе хранения листья мискантуса – источник полидисперсной целлюлозы – сохраняются полностью и снижают качество целевой целлюлозы (из стебля-соломины).

В литературе отсутствует информация о нативном лигнине мискантуса. Проведенные исследования в ИПХЭТ СО РАН позволили сделать выводы о принципиальном отличии щелочного и гидротропного лигнина мискантуса. Подтверждением его более низкомолекулярного характера (в сравнении с лигнинами из отходов злаков) является более высокая растворимость и факт выделения из варочных растворов в количестве менее 50 %

от теоретического содержания.

Отбелка перекисью водорода в щелочной среде была использована для технических целлюлоз из всех видов ЦСС в качестве универсальной стадии очистки и оценки выхода и качества беленых целлюлоз. Нарботанные образцы беленых целлюлоз были поставлены в профильные учреждения России для комиссионной оценки пригодности их применения в отрасли химической промышленности. В настоящий момент работы продолжаются.

Проведены наработки укрупненных партий целлюлозы из плодовых оболочек овса и мискантуса азотнокислым способом на опытно-промышленной установке ИПХЭТ СО РАН с использованием стандартного технологического оборудования. Установлены зависимости качества технических целлюлоз от технологических параметров, в частности, от концентрации разбавленной азотной кислоты в процессе варки, от температуры обработки целлюлозы [70, 71]. Исследована зависимость основных характеристик беленых целлюлоз, полученных из опытно-промышленных технических целлюлоз, от параметров отбелки. Впервые получена целлюлоза из плодовых оболочек овса с массовой долей альфа-целлюлозы на уровне 94-98 %.

Проведены исследования по разработке способов получения простого эфира карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из технической и белой целлюлозы плодовых оболочек злаков и мискантуса, определены основные качественные показатели эфиров целлюлозы, впервые полученных из нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья. Установлено, что КМЦ, полученные твердофазным способом, являются низковязкими, соответствуют марке 75/400, сорту 2 по ТУ 2231-057-07508003-2002 и могут найти применение в горно-химической промышленности [72-74]. По результатам работы подана заявка на изобретение [75].

Проводятся исследования по разработке суспензионных способов получения простых эфиров, в частности, первые результаты по получению метилцеллюлозы из плодовых оболочек овса и биомассы мискантуса представлены в работах [76, 77].

Известно, что сырьем для получения сложных эфиров – нитратов целлюлозы (НЦ) – являются хлопковая и древесная целлюлоза [60], а также льняная [78]. По классификации волокнистого сырья плодовые оболочки злаков и мискантус (солома злаков) в отличие от хлопка и льна относятся к так называемой низкосортной группе волокнистых растений

## ПУТИ ПОЛНОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

(«стеблям однолетних растений»), имеющих иное морфологическое строение: волокна отличаются небольшой длиной от 0,7 до 1,8 мм и наличием в них клеток неволокнистого строения. Поскольку массовая доля длинных волокнистых клеток в стеблях злаков составляет не более 50 %, а наличие мелких клеток в волокнистом материале значительно снижает средневзвешенную длину волокна и ухудшает основные свойства для химической модификации, то нитрование такого рода волокон в условиях, подобранных для хлопка, не гарантирует успеха. Следует отметить, что ранее целлюлозы из плодовых оболочек овса и биомассы мискантуса никогда не рассматривались в качестве сырья для НЦ.

Впервые условия нитрации технической и беленой целлюлоз из плодовых оболочек овса и биомассы мискантуса исследованы в ИПХЭТ СО РАН в 2010 г. Установлено, что, исходя из свойств полученных НЦ (ИК-спектроскопия, температура вспышки, степень замещения, растворимость в растворителях, динамическая вязкость и т.д.), они могут быть использованы для получения различных лаков, эмалей, мастик.

В настоящее время начаты исследования по разработке безреагентных способов получения целлюлозы с использованием реакторов высокого давления различной конструкции [79].

Таким образом, представленный выше материал позволяет сделать выводы о перспективности использования отходов переработки злаков и биомассы российского мискантуса для получения целлюлозы и лигнина.

Еще одним направлением применения приведенных в данной работе видов ЦСС является химический и ферментативный гидролиз. Объемы и характеристики этих видов сырья [80] позволяют предположить, что получение сбраживаемых сахаров после химического или ферментативного [81] гидролиза возможно как без предварительных обработок, так и специально подготовленного сырья. Впервые был исследован химический гидролиз брикетированного сырья (плодовых оболочек овса и биомассы мискантуса) и установлено, что процесс брикетирования не только значительно облегчает гидролиз, но и гарантирует получение более чистого спирта после сбраживания гидролизата [82, 83].

Исследования ферментативного гидролиза исходного сырья и продуктов его переработки в одних и тех же условиях [51] позволили обнаружить закономерности изменения скорости гидролиза в зависимости от химического состава субстрата [84, 85]. Так, напри-

мер, было установлено, что несмотря на высокое содержание лигнина в лигноцеллюлозном материале (близкое к содержанию лигнина в исходном сырье), полученном из любого вида сырья, скорость ферментативного гидролиза достаточно высока, что позволило обосновать процесс обработки разбавленной азотной кислотой исходного сырья как способ обогащения целлюлозой будущего субстрата. Необходимо отметить, что авторы, анализируя накапливаемые в процессе гидролиза моносахариды как сумму гексоз и пентоз [86], отмечали, что гидролиз лигноцеллюлозного материала в отличие от исходного сырья приводит к получению исключительно гексозной составляющей гидролизата.

Сравнительная характеристика результатов гидролиза отходов злаков и мискантуса выделяет последний в качестве наиболее перспективного сырья. Наличие разницы между значениями концентраций моносахаридов и олигосахаридов в гидролизатах по окончании ферментации для любого из трех представленных видов сырья позволяет объединить солому, плодовые оболочки злаков и мискантус в одну большую группу ЦСС для биотехнологической переработки с целью поиска оптимальных ферментного комплекса и сбраживающей системы дрожжей.

Основные результаты представлены в перечисленных выше работах и отчете [87], а также продолжены в [88-90].

Следует подчеркнуть, что полученные гидролизаты могут быть применены в качестве питательной среды для выращивания бактериальной целлюлозы – уникального материала для медицины и современной техники [91].

### Гидролизный лигнин

Ранее сотрудниками ИриХ было показано, что акватермолиз гидролизного лигнина в суб- и суперкритических условиях (270-350 °С, 55-120 атм) протекает с низкими конверсиями [92]. Выход жидких углеводородов не превышает 6 %. Меньшая реакционная способность гидролизного лигнина по сравнению с органорастворимыми лигнинами [22-26] связана как с низким содержанием углерод-кислородных связей, разрыв которых приводит к деполимеризации лигнина, так и с отсутствием активных доноров водорода. Были найдены условия, позволяющие превращать гидролизный лигнин на 54 % в жидкие и газообразные углеводородные продукты. Этот эффект достигается за счет использования соразтворителя (например, спиртов, которые также могут быть получены из возобновляемого сырья) и катализаторов (NaOH, соли

благородных и переходных металлов) [92]. Жидкие продукты представлены производными бензола, фенола и катехинов. Газообразные продукты содержат оксиды углерода, метан, а также низшие углеводороды ( $C_2-C_4$ ).

Использование низших спиртов (MeOH, EtOH, *n*-BuOH) в сверхкритическом состоянии способствует деструкции лигнина. Мы установили, что в условиях термokatалитического гидролиза и алкоголиза, в том числе в сочетании с гидрогенолизом, лигнин превращается в жидкие («лигнонефть») и газообразные («лигногаз») продукты. Степень превращения лигнина составляет от 70 % до 96 %. Лучшими каталитическими свойствами обладают соединения благородных металлов (Pt или Pd). В твердом остатке остаются минеральные соли, катализатор (в восстановленной форме) и продукты уплотнения лигнина (элементный состав, %: С, 11-21; Н, 1,5-2,3; S, 0,4-1,0, зола 70-86) [93-95].

Газообразные продукты, разбавленные водородом, анализировали качественно с помощью ИК спектроскопии. Наличие в спектре полос валентных ( $2960, 2928, 2886$  и  $2858\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1472, 1460, 1380, 1330, 980, 900, 720\text{ см}^{-1}$ ) колебаний  $CH_3$  и  $CH_2$  групп позволяет сделать вывод об образовании углеводородов  $C_1-C_4$ . Кроме того, газ содержит  $CO_2$  (валентные и деформационные колебания в области  $2370-2320$  и  $670-630\text{ см}^{-1}$ , соответственно) и  $CO$  ( $2170, 2120\text{ см}^{-1}$ ). В промышленности разделение таких смесей является решенной технологической задачей и не представляет трудностей.

Полученная жидкая фракция – «лигнонефть» имеет состав  $C_{10-14}H_{13-20}O$  (соотношение Н/С 1,3-1,4). Ожижение лигнина сопровождается процессами деметоксилирования и деоксигенирования, за счет которых значительно снижается содержание кислорода в образующихся жидких продуктах (до 8-10 %) по сравнению с таковым в исходном лигнине (30 %). Появление метанола в реакционной массе при проведении реакций в EtOH и *n*-BuOH подтверждено ГЖХ.

Результаты исследования образцов ожиженного лигнина методом термогравиметрического анализа указывают, что примерно 40-50 % соответствуют бензино-газойлевой фракции с температурой кипения до  $320\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 1). В исходном лигнине в качестве летучего компонента содержится только вода (рисунок 2).

Летучие продукты ожижения лигнина отгоняли в вакууме и анализировали методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии. Ароматическая природа по-

лученных продуктов подтверждается наличием в ИК спектрах колебаний  $=C-H$  ( $3015-3026\text{ см}^{-1}$ ) и  $C=C$  ( $1596, 1500\text{ см}^{-1}$ ) связей, резонансом протонов в слабом поле ( $\delta$  6.5-7.8 м. д.). Наиболее интенсивные сигналы в сильно-полюной части спектра ЯМР  $^1\text{H}$  и практически отсутствие резонансных сигналов в области 3.6-4.1 м. д. указывают на преимущественное образование алкилфенолов (например, крезол, пирокатехин и др.), замещенных бензолов.

Перегоняемая фракция, как установлено методом хроматомасс-спектрометрии, является многокомпонентной смесью соединений, преимущественно моно-, ди- и триалкилфенолов (до 80 %) (рисунок 3). Кроме того, идентифицированы алкилбензолы, катехины (1,2-гидроксibenзол, 2-метоксifenол, метил-1,2-гидроксibenзол), ароматические кислоты, эфиры карбоновых кислот, высшие спирты, октагидрофенантрены и дигидрокумарины. Эти продукты образуются в результате деструкции полимерной матрицы лигнина по С-О связям, деметоксилирования и алкилирования ароматического кольца (с участием спирта) [94].

Таким образом, на основе термokatалитического гидролиза и алкоголиза гидролизного лигнина разработаны условия его количественного превращения в жидкие и газообразные продукты. Полученная жидкая фракция – «лигнонефть» состава  $C_{10-14}H_{13-20}O$  (соотношение Н/С 1,3-1,4) может стать основой для получения моторных топлив нового поколения.

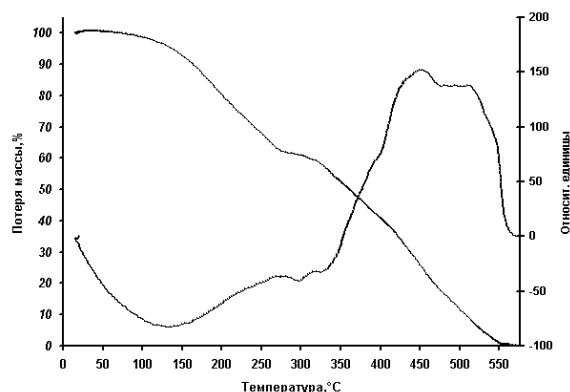


Рисунок 1. Термогравиметрическая кривая «лигнонефти»

## ПУТИ ПОЛНОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

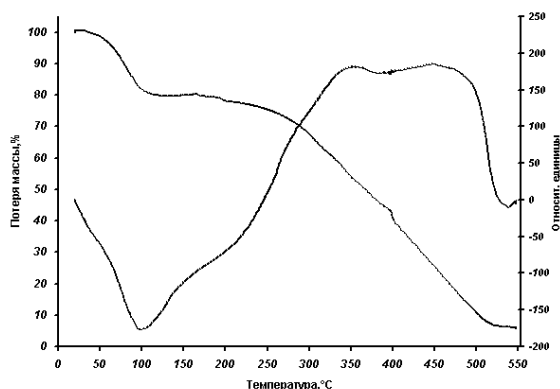


Рисунок 2. Термогравиметрическая кривая исходного гидролизного лигнина

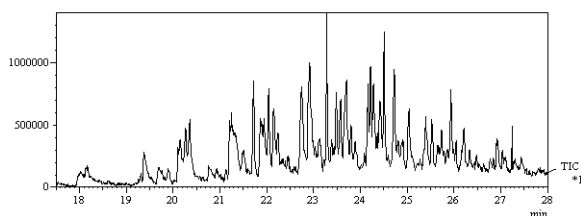


Рисунок 3. Хроматомасс-спектр перегоняемой фракции «лигнинефти»

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 1142 с.
2. R.C. Sun Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose. Publisher: Elsevier, 2010/ – 300 p.
3. Miscanthus: For Energy and Fibre. By Michael B. Jones, Mary Walsh. Published by Earthscan, 2001. – 192 p.
4. Третьяков В.Ф., Макаффи Ю.И., Третьяков К.В. и др. // Катализ в промышленности. – 2010. – № 5. – С. 11-32.
5. Варфаломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. // Вестник РАН, 2009. – Т. 79, № 7. – С. 595-607.
6. Макаффи Ю.И., Трушин А.А., Третьяков В.Ф. // I межд. конф. РХО им. Д.И. Менделеева. Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. – М., 2009. – С. 48.
7. Daiyong Ye et al. // Carbohydrate Polymers. – 2005. – 62. – P. 258-266.
8. Barba C. et al. // Cellulose. – 2002. – 9. – P. 319-326.
9. Makoto Yoshida, Yuan Liu and et al. // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 2008. – 72. – P. 805-810.
10. Hannah K. Murnen et al. // Biotechnol. Prog., 2007, 23. – P. 846-850.
11. N. Brosse et al. // Ind. Eng. Chem. Rex., 2009, 48. – P. 8328-8334.
12. A. M. Raspolli Galletti et al. // International conference catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals. St. Peterburg, June 28 – July 2 2010.
13. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. // Green

- Chem. – 2010. – Vol. 12, no. 9. – P. 1493-1513.
14. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – Vol. 46. – P. 7164-7183.
15. Rabinovich M.L. // Wood Hydrolysis Industry in the Soviet Union and Russia: What Can Be Learned From the History? The 2<sup>nd</sup> Nordic Wood Biorefinery Conference. – Helsinki, Finland, 2009. – P. 111-120.
16. Simonova V.V. // Solid fuel chemistry. – 2008. – Vol. 42, no. 1. – P. 49-53.
17. Кузнецов Б.Н., Головин Ю.Г., Винк В.А., Головина В.В. // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 53-59.
18. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. – М.: Лесная промышленность, 1983.
19. Лей И.З., Сарканен К.В. Лигнины. Структура, свойства и реакции. / Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. – М.: Лесная промышленность, 1975.
20. Ponomarev A.V., Bludenko A.V., Chulkov V.N., Liakumovich A.G., Yakushev I.A., Yarullin R.S. // Mendeleev Commun. – 2008. – Vol. 18. – P. 156-157.
21. Ponomarev A.V. // Radiation physics and chemistry. – 2009. – No. 78. – P. 345-350.
22. Watanabe M., Inomata H., Osada M., Sato T., Adschiri T., Arai K. // Fuel. – 2003. – Vol. 82. – P. 545-552.
23. Osada M., Sato T., Watanabe M., Adschiri T., Arai K. // Energy&Fuels. – 2004. – Vol. 18, no. 2. – P. 327-333.
24. Osada M., Sato O., Watanabe M., Arai K., Shirai M. // Energy&Fuels. – 2006. – Vol. 20, no. 3. – P. 930-935.
25. Yamaguchi A., Hiyoshi N., Sato O., Shirai M. // Energy&Fuels. – 2008. – Vol. 22, no. 3. – P. 1485-1492.
26. Osada M., Hiyoshi N., Sato O., Arai K., Shirai M. // Energy&Fuels. – 2007. – Vol. 21, no. 3. – P. 1400-1405.
27. Aida T.M., Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., Arai K. // Fuel. – 2002. – Vol. 81. – P. 1453-1461.
28. Yan N., Zhao C., Dyson P. J., Wang C., Liu L., Kou Y. // ChemSusChem. – 2008. – Vol. 1. – P. 626-629.
29. Пат. США 4731491. Urban P., Engel D. J. (1988).
30. Miller J.E., Evans L., Littlewolf A., Trudell D.E. // Fuel. – 1999. – Vol. 78. – P. 1362-1366.
31. Пат. США 6172272. Shabtai J.S., Zmierczak W.W., Chornet E. (2001).
32. Пат. США 5959167. Shabtai J.S., Zmierczak W.W., Chornet E. (1999).
33. Всемирный пат. 119357. Zmierczak W.W., Miller J.D. (2006).
34. Kleinert M., Barth T. // Energy&Fuels. – 2008. – Vol. 22, no. 2. – P. 1371-1379.
35. Gellerstedt G., Li J., Eide I., Kleinert M., Barth T. // Energy&Fuels. – 2008. – Vol. 22, no. 6. – P. 4240-4244.
36. V.K. Shumny, S.G.Veprev, N.N. Nechiporenko, T.N. Goryachkovskaya, N.M. Slynko, N.A. Kolchanov, S.E. Peltek. // Advances in Bioscience and Biotechnology. – 2010. – Vol. 1. – P.167-170.
37. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
38. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и ее синтетических полимеров – СПб: СПбЛТА, 1999. – С. 628.
39. Лендьял П., Моравли Ш. Химия и технология целлюлозного производства / Пер. с нем. Ф.Б. Дубровинской под ред. А.Ф. Тищенко. – М.: Лесн. промышленность, 1978. – С. 447-450.



БУДАЕВА В.В., МИТРОФАНОВ Р.Ю., ЗОЛОТУХИН В.Н., ОБРЕЗКОВА М.В., СКИБА Е.А.,  
ИЛЬЯСОВ С.Г., САКОВИЧ Г.В., ОПАРИНА Л.А., ВЫСОЦКАЯ О.В., КОЛЫВАНОВ Н.А.,  
ГУСАРОВА Н.К., ТРОФИМОВ Б.А.

40. В.И. Рошин Отбелка целлюлозы / Рошин В.И., Носова С.И. – М.: Лесная промышленность. 1977. – 304 с.
41. Н.Н. Непенин Технология целлюлозы. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы / Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. 2 изд., Т. 3, М.: Экология. – 1994. – 592 с.
42. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
43. ГОСТ 11960–79 Полуфабрикаты волокнистые и сырьё из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения содержания лигнина. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 4 с.
44. ГОСТ 6841–77 Целлюлоза. Метод определения смол и жиров. Издание официальное. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 4 с.
45. ГОСТ 18461–93 Целлюлоза. Метод определения содержания золы. Издание официальное. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1995. – 6 с.
46. ГОСТ 595–79 Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 14 с.
47. ГОСТ 6840–78 Целлюлоза. Метод определения а-целлюлозы. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 4 с.
48. ГОСТ 9105–74 Целлюлоза. Метод определения средней степени полимеризации. Издание официальное. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 6 с.
49. ГОСТ 25438 – 82 Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. Издание официальное. – М.: Издательство стандартов 1982. – 20 с.
50. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. – Л.: Химия, 1974. – 208 с.
51. Бурцева Е.А., Будаева В.В. // Технологии и оборудование химической, биологической и пищевой промышленности: материалы 2-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Бийск, 14-15 мая 2009 года. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2009. – С 129-135.
52. Сакович Г.В. // В кн. Проблемы развития российской энергетики: материалы научной сессии Президиума Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, 24 февраля 2005 – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
53. Патент РФ № 2263852. Сакович Г.В., Даммер В.Х., Василишин М.С. и др. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 ноября 2005 г.
54. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Василишин М.С. и др. // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 259-266.
55. Земнухова Л.А., Будаева В.В., Федорищева Г.А., Кайдалова Т.А., Куриленко Л.Н., Шкорина Е.Д., Ильясов С.Г. // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 147-152.
56. Мотина Е.В., Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В. // Ползуновский вестник. – 2006. – № 4-2. – С. 471-476.
57. Митрофанов Р.Ю., Кочеткова Т.В., Золотухин В.Н., Будаева В.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всеросс. конф., Барнаул, 23-27 апреля 2007 года – Барнаул: Изд-во АГУ, 2007. Кн. 3. – С. 229-232.
58. Научные основы химической технологии переработки возобновляемого недревесного растительного сырья: отчет о НИР (заключительный): Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН; рук. Ильясов С.Г.; исполн.: Будаева В.В., Золотухин В.Н., Митрофанов Р.Ю. [и др.]. – Бийск, 2009. – 47 с. Библиогр.: с. 25-29. – № ГР 02201051205.
59. V. Budaeva V. Zolotuhin, R. Mitrofanov et al. // Journal of Mountain Agriculture in the Balkans. vol. 12, N. 5. – 2009. – P. 1027-1039.
60. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. // Современные проблемы технической химии: материалы докладов Всерос. науч.-техн. и метод. конф., Казань, 7-9 октября 2009 года. – Казань: Изд-во Казан. гос. технолог. ун-та, 2009. – С. 275-281.
61. Кочева Л.С., Борисенков М.Ф. и др. // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, вып. 8. – С. 1367-1374.
62. Золотухин В.Н., Василишин М.С., Будаева В.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всеросс. конф., Барнаул, 23-27 апреля 2007 года – Барнаул: Изд-во АГУ, 2007. Кн. 3. – С. 42-46.
63. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Бычин Н.В. // Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: доклады X Междунар. науч.-практ. конф., Кемерово, 15-16 мая 2007 года. – Кемерово: КузГТУ, 2007. – С. 47-49.
64. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всерос. конф., Барнаул, 21-23 апреля 2009 г.: в 2 кн. /под. ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 1. – С. 17-19.
65. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. // Ползуновский вестник, 2009. – № 3. – С. 328-335.
66. Budaeva Vera V. // Current issues of natural products chemistry and biotechnology: 2<sup>nd</sup> Annual Russian-Korean Conference, Novosibirsk, Russia, March 15-18, 2010 – p. 16.
67. Архипова О.С., Будаева В.В. // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (28-30 апреля 2010 г., г. Бийск). – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – Ч. 1. – С. 211-214.
68. Шумный В.К., Колчанов Н.А., Сакович Г.В. и др. // Вестник ВОГиС, 2010. – Том 14. – № 3. – С. 569-578.
69. Будаева В.В., Золотухин В.Н., Митрофанов Р.Ю., Архипова О.С. // Ползуновский вестник, 2010. – № 3. – С. 240-245.
70. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. // Синтез и разработка технологии компонентов высокоэнергетических составов и химических продуктов гражданского применения: тезисы докладов науч.-техн. конф., посвященной 50-летию отдела 20 ФГУП «ФНПЦ «Алтай» (17-18 июня 2010 г., г. Бийск). – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – С. 55-57.
71. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. // Химия и технология растительных веществ: Материалы VI Всерос. конф., Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – Санкт-Петербург: ООО Сборка, 2010. – С. 37.
72. Обрезкова М.В., Будаева В.В. // Химия и технология растительных веществ: материалы VI Все-

## ПУТИ ПОЛНОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

- росс. конф., Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – Санкт-Петербург: ООО Сборка, 2010. – С. 77-78.
73. Обрезкова М.В. // Эфиры целлюлозы и крахмала, другие химические реагенты и материалы в эффективных технологических жидкостях для строительства, эксплуатации и капитального ремонта нефтяных и газовых скважин: Материалы XIV Международной научно-практ. конф., 8-11 июня 2010 г. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2010. – С. 47-49.
74. Обрезкова М.В., Будаева В.В. Сакович Г.В., Алтунина Л.К. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море, 2010. – № 11. – С. 29-32.
75. Будаева В.В., Обрезкова М.В., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Сысолятин С.В. Заявка на изобретение рег. № 2010145721, 09.11.2010.
76. Томильцева Н.А., Севодина А.А., Будаева В.В. // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (28-30 апреля 2010 г., г. Бийск). – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т, 2010. – Ч. 1. – С. 202-207.
77. Будаева В.В. Золотухин В.Н., Томильцева Н.А., Севодина А.А. // Ползуновский вестник, 2010. – № 3. – С. 231-236.
78. Дементьева Д.И., Кононов И.С., Мамашев Р.Г., Харитонов В.А. Введение в технологию энергосыщенных материалов. Учебное пособие. Издание 2-е, переработанное и дополненное. – Барнаул, 2009. – С. 43-67.
79. Будаева В.В. // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (28-30 апреля 2010 г., г. Бийск). – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т, 2010. – Ч. 1. – С. 300-306.
80. Будаева В.В., Золотухин В.Н., Митрофанов Р.Ю. // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы V Междунар. конф., Харьков, Украина, 2-3 апреля 2008 года – Х.: Независимое агентство экологической информации, 2008. – С. 166-168.
81. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н. // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 322-327.
82. Будаева В.В., Гора А.А., Митрофанов Р.Ю., Василишин М.С., Егоров В.Ю. // Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: материалы XII науч.-практ. конф., Кемерово, 21-24 апреля 2009 года. – Кемерово: КузГТУ, 2009 – С. 24-27.
83. Гора А.А., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. // Технологии и оборудование химической, биологической и пищевой промышленности: материалы 2-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Бийск, 14-15 мая 2009 года. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т, 2009. – С. 139-145.
84. Бурцева Е.А., Гора А.А., Будаева В.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всерос. конф., Барнаул, 21-23 апреля 2009 г.: в 2 кн. /под. ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 1. – С. 148-151.
85. Budaeva Vera V. // Current issues of natural products chemistry and biotechnology: 2<sup>nd</sup> Annual Russian-Korean Conference, Novosibirsk, Russia, March 15-18, 2010 – p. 55.
86. Макарова Е.И., Будаева В.В. // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (28-30 апреля 2010 г., г. Бийск). – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т, 2010. – Ч. 1. – С. 215-218.
87. Химическое обогащение возобновляемого «концентрированного» целлюлозосодержащего сырья: отчет о НИР (промежуточный): Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН; рук. Сакович Г.В.; исполн.: Будаева В.В., Василишин М.С., Золотухин В.Н. и др. – Бийск, 2009. – 28 с. Библиогр.: с. 24-25. – № ГР 02201052400.
88. Будаева В.В., Золотухин В.Н., Митрофанов Р.Ю., Архипова О.С. // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы VII Междунар. конф., Харьков, Украина, 7-8 апреля 2010 года. – Х.: Независимое агентство экологической информации, 2010. – С. 112-114.
89. Будаева В.В. // Химия и технология растительных веществ: Материалы VI Всеросс. конф., Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – Санкт-Петербург: ООО Сборка, 2010. – С. 17-18.
90. Орлов С.Е., Будаева В.В., Кухленко А.А., Карпов А.Г., Василишина М.С., Золотухин В.Н. // Ползуновский вестник, 2010. – (в печати).
91. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Сакович Г.В. // Химия в интересах устойчивого развития, 2010. – № 5. – С. 587-592.
92. Трофимов Б.А., Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Гусарова Н.К. // Сб. статей по материалам научно-практ. конф. «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения». Красноярск, 2009. – Т. 1. – С. 222-229.
93. Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. // Тезисы докл. конф. ChemWasteChem «Химия и полная переработка биомассы леса». С-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – С. 164.
94. Trofimov B.A., Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Gusarova N.K. // Тезисы докл. Международной конференции Катализ для переработки возобновляемого сырья: топливо, энергия, химические продукты. С-Петербург, 28 июня – 2 июля 2010 г. – С. 130.
95. Трофимов Б.А., Гусарова Н.К., Опарина Л.А., Высоцкая О.В. // Положительное решение по заявке № 2009143866/04 от 26.11.2009.