Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Aug

Нгуен Ван Зуи

Процессы получения гибридных аэрогелей из компонентов кокосового волокна

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Меньшутина Наталья Васильевна

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1 Кокосовая шелуха как возобновляемое сырье	12
1.1.1 Структура кокосовой шелухи	12
1.1.2 Применение компонентов биомассы	16
1.2 Способы переработки биомассы	
1.2.1 Физические методы	
1.2.2 Химические методы	
1.2.3 Физико-химические методы	24
1.2.4 Биологические методы	30
1.3 Характеристики, свойства и процессы получения гиб	ридных
аэрогелей	30
1.3.1 Методы получения гибридных гелей	
1.3.2 Процесс сверхкритической сушки	
1.3.3 Характеристики гибридных аэрогелей	35
1.4 Математическая модель процесса разделения с использо	ванием
сверхкритических флюидов	
1.5 Постановка задачи исследования	
Глава 2. Экспериментальные исследования процессов экст	ракции
компонентов кокосового волокна	51
2.1 Экстракция компонентов кокосового волокна химич	ескими
методами	52

2.1.1 Этанольно-щелочная экстракция компонентов кокосового
волокна при перемешивании 52
2.1.2 Экстракция компонентов кокосового волокна с использованием
ультразвуковой обработки в среде толуола и 1,4-диоксана 53
2.1.3 Экстракция компонентов кокосового волокна с использованием
перемешивания в среде толуола и 1,4-диоксана 54
2.1.4 Экстракция компонентов кокосового волокна с использованием
перемешивания в среде 1,4-диоксана 55
2.1.5 Экстракция компонентов кокосового волокна при перемешивании
в среде 1,4-диоксана с предварительной обработкой в воде 56
2.1.6 Результаты экстракции компонентов кокосового волокна
химическими методами58
2.2 Гидротермальная экстракция компонентов кокосового волокна 62
2.2.1 Гидротермальная обработка для экстракции гемицеллюлозы 67
2.2.2 Интенсификация процесса гидротермальной обработки для
экстракции гемицеллюлозы74
2.2.3 Экстракция лигнина с использованием этанола и
сверхкритического СО281
2.2.4 Восстановление целлюлозы путем отбеливания. Получение
наноцеллюлозы кислотным гидролизом.
Выводы по главе 295
Глава 3. Экспериментальное исследование процессов получения гибридных
аэрогелей с компонентами кокосового волокна
3.1 Используемое сверхкритическое оборудование
3.2 Аэрогель на основе диоксида кремния и лигносульфоната
3.3 Аэрогель на основе хитозана и лигнина104
3.4 Аэрогель на основе альгината и лигнина 111
3.5 Аэрогель на основе диоксида кремния и лигнина
3.6 Аэрогель на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы 120

3.7	Разработка химических солнцезащитных фильтров с лигнином 125				
Вывод	цы по главе 3135				
Глава 4.	Математическое моделирование и масштабирование процесса				
гидротер	омальной экстракции для переработки кокосового волокна				
4.1	Определение химических реакций и кинетических параметров				
модели					
4.2	Математическое моделирование процесса гидротермальной				
экстракц	ии компонентов кокосового волокна146				
Вывод	цы по главе 4155				
Заключе	ние				
Список л	итературы				

Введение

Актуальность темы исследования. В Российской Федерации и в Социалистической Республике Вьетнам активно развиваются передовые технологии переработки растительного сырья для развития фармацевтической, пищевой И биотехнологической отраслей промышленности. В частности, в национальных задачах Вьетнама в области науки и технологий и в направлениях сотрудничества Вьетнама и Российской Федерации до 2030 года с перспективой на 2045 год сформулирована актуальность разработки передовых технологий применения возобновляемого сырья из биомассы и использование его для производства современных материалов с высокой практической ценностью.

Экстракция растительных компонентов, в основном, осуществляется физическими, химическими И комбинированными методами. После экстракции ценные растительные компоненты могут быть использованы для получения гибридных материалов с уникальными свойствами. В области фармацевтики И косметологии все большее внимание уделяется исследованиям разработкам материалов, содержащих И вещества, экстрагированные из растений. Аэрогели, обладающие уникальными свойствами, находят все более широкое применение во многих областях. Таким образом, извлечение ценных компонентов из растений и их использование для создания гибридных аэрогелей открывает новые возможности.

Данная работа посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям процесса экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна и последующему получению гибридных аэрогелей и косметических средств на их основе.

Степень разработанности темы. Процессам получения гибридных аэрогелей из растительного сырья посвящен ряд работ российских и зарубежных исследователей. Работы И.В. Смирновой (Гамбургский технический университет), П.А. Гурикова (Гамбургский технический

университет, Германия), Стивена Штайнера (Aerogel Technologies (США)), Гарсия-Гонсалеса (Университет Сантьяго-де-Компостела), Кен Эрки (Университет Коч, Турция) посвящены исследованиям процессов получения аэрогелей. Однако, в литературе практически нет работ, связанных с получением гибридных аэрогелей на основе лигнина и наноцеллюлозы с масштабированием процесса.

Цель работы. Развитие методов экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина кокосового волокна ИЗ С гибридных аэрогелей последующим получением И химических солнцезащитных фильтров.

Задачи работы: Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие научно-технические задачи:

1. Исследование различных методов экстракции ценных компонентов из кокосового волокна, а именно: экстракция лигнина химическими методами; экстракция гемицеллюлозы из кокосового волокна гидротермальным методом; экстракция целлюлозы лигнина И гидротермальным методом в сочетании с этанолом и CO₂. Получение наноцеллюлозы. Проведение комплексных аналитических исследований, полученных образцов целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина.

2. Интенсификация процесса экстракции целлюлозы, лигнина кокосового гемицеллюлозы, ИЗ волокна с использованием: ультразвукового воздействия, введения сверхкритического СО₂, совмещения воздействия интенсивного перемешивания, высокого давления И температуры.

3. Исследование процессов получения гибридных аэрогелей на основе: а) диоксида кремния и лигносульфоната; б) хитозана и лигнина; в) альгината и лигнина; г) диоксида кремния и лигнина; д) диоксида кремния и наноцеллюлозы.

6

4. Разработка химических солнцезащитных фильтров с лигнином. Установление зависимости поглощения ультрафиолетового излучения солнцезащитных фильтров от концентрации лигнина.

5. Математическое моделирование и масштабирование процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

Научная новизна. Исследованы процессы экстракции ценных компонентов из кокосового волокна: целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина. Установлены параметры проведения процессов экстракции такие как: температура, время, pH, концентрации растворителей.

Исследованы возможности интенсификации процесса экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна с использованием: ультразвукового воздействия, введения сверхкритического (СК) СО₂, совмещения интенсивного перемешивания, воздействия высокого давления и температуры.

Разработан новый способ разделения кокосового волокна, сочетающий гидротермальное воздействие и экологически чистые растворители (вода, этанол, сверхкритический СО₂). Способ обеспечивает экстракцию до 65% лигнина (для сравнения, выход, полученный с использованием химических методов, не превысил 34%), до 80% гемицеллюлозы, до 90% целлюлозы.

Установлены временные зависимости поглощения ультрафиолетового излучения от концентрации лигнина в косметических средствах.

Установлены экспериментальные закономерности структуры и характеристик гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната; хитозана и лигнина; альгината и лигнина; диоксида кремния и лигнина; диоксида кремния и наноцеллюлозы от концентраций компонентов кокосового волокна.

Разработана аппаратурно-технологическая схема процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

Разработана математическая модель процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

7

Теоретическая и практическая значимость работы. Проведен комплекс экспериментальных исследований по экстракции ценных компонентов из кокосового волокна: целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина.

Разработаны методики извлечения гемицеллюлозы, лигнина, целлюлозы из кокосового волокна с использованием гидротермального метода в аппарате высокого давления с перемешиванием.

Предложены методы интенсификации химико-технологических процессов экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна с использованием: ультразвукового воздействия, введения сверхкритического CO₂, совмещения интенсивного перемешивания, воздействия высокого давления и температуры.

Экспериментально доказана эффективность применения лигнина в качестве химического солнцезащитного фильтра. Эффект сохранялся в течение 120 минут.

Получены гибридные аэрогели на основе диоксида кремния и лигносульфоната; хитозана и лигнина; альгината и лигнина; диоксида кремния и лигнина; диоксида кремния и наноцеллюлозы. Гибридные аэрогели уникальны и обладают высокими значениями удельной площади поверхности, объема пор, низкой плотностью.

Разработана аппаратурно-технологическая схема процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

В программном пакете Unisim Design R500 проведены расчеты процесса гидротермальной экстракции целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна.

Методология и методы исследования. В рамках проведения исследования использовались следующие методы: азотная порометрия для определения величин площади удельной поверхности, объема и диаметра пор; сканирующая электронная микроскопия для исследования микроструктуры гибридных аэрогелей; гелиевая пикнометрия для определения истинной

плотности; ИК-Фурье спектроскопия для исследования химической структуры компонентов кокосового волокна и гибридных аэрогелей на их основе; термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) для оценки влияния температуры на стабильность компонентов кокосового волокна; спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для химической установления структуры; методы математического моделирования. Аналитические исследования выполнены на оборудовании кафедры химического и фармацевтического инжиниринга и Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты экспериментальных исследований экстракции ценных компонентов: целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, из кокосового волокна. Параметры проведения процесса экстракции: температура, время процесса, pН концентрации растворителей, И обеспечивающие высокую степень извлечения.

2. Подходы к интенсификации процесса экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемоцеллюлозы, лигнина, с использованием ультразвукового воздействия, введения сверхкритического CO₂, совмещения интенсивного перемешивания, воздействия высокого давления и температуры.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния лигнина на поглощение ультрафиолетового излучения. Состав химического солнцезащитного фильтра с лигнином, обеспечивающего высокий уровень защиты от ультрафиолетового излучения.

4. Результаты экспериментальных исследований получения гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната; хитозана и лигнина; альгината и лигнина; диоксида кремния и лигнина; диоксида кремния и наноцеллюлозы.

5. Аппаратурно-технологическая схема процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

9

6. Результаты математического моделирования процесса гидротермальной экстракции целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна.

Степень достоверности результатов подтверждается значительным объемом аналитических данных, полученных с помощью современного оборудования и признанных методик исследования свойств материалов. Расчетные данные, полученные в программном пакете Unisim Design R500, согласуются с результатами экспериментов.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы были доложены на XVIII, XIX Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2022 г, 2023 г.); XIX Международных научно практических конференциях «Новые полимерные и композиционные материалы» (Нальчик, 2023 г.); на международной научнотехнической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии - 2023» (г. Минск, 2023 г.); на XIII Всероссийской школыконференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (г. Архангельск, 2022 г.); на XII Научно-практической конференции с международным участием фундаментальные «Сверхкритические флюиды: основы, технологии, инновации» (г. Тверь, 2023 г.).

Личный вклад автора. Автор самостоятельно провел комплекс экспериментальных исследований процессов экстракции ценных компонентов из кокосового волокна: целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина. Автор является разработчиком аппаратурно-технологической схемы процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна. Автор проводил систематизацию, интерпретацию и оценку полученных результатов, формировал выводы, готовил материалы для публикаций и представления результатов исследований на российских и международных научных мероприятиях. **Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus. Подана заявка на Hoy-Xay «Технология экстракции ценных компонентов (гемицеллюлозы, лигнина, целлюлозы) из растительного сырья (кокосовое волокно) с использованием гидротермального метода в присутствии этанола и сверхкритического CO₂».

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 192 наименований. Общий объем составляет 178 страниц печатного текста, включая 22 таблицы и 98 рисунков.

Благодарности

Особая благодарность выражается автором научному руководителю, профессору, д.т.н. Н.В. Меньшутиной за предоставленную возможность получить бесценный научный опыт и за оказанную помощь в выполнении диссертационного исследования. Автор выражает искреннюю признательность и благодарность старшему научному сотруднику, к.т.н. П.Ю. Цыганкову за помощь в научном становлении и на всех этапах выполнения диссертационной работы. Отдельная благодарность за мотивацию и поддержку на протяжении всего периода работы в научной группе. Глубокая благодарность выражается автором сотрудникам и аспирантам кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, принимавшим участие в обсуждении научных результатов и за конструктивную критику данной работы. Особая благодарность родным и друзьям за поддержку, вдохновение и мотивацию на всех этапах научных исследований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Кокосовая шелуха как возобновляемое сырье

Увеличение спроса на биоразлагаемую и экологически безопасную продукцию пробудило новый интерес к сельскохозяйственным и природным ресурсам. Кокосовая шелуха и другие побочные продукты, благодаря своей доступности и особым характеристикам – таким как высокий уровень лигнина и устойчивость к разложению, – становятся востребованным сырьем для различных сфер применения. Современные методы переработки растительного сырья, включая кокосовое волокно, требуют комплексного подхода, основанного на принципах безотходных технологий и системного анализа химико-технологических процессов [1, 2].

1.1.1 Структура кокосовой шелухи

Кокосовая шелуха является цельным волокнистым материалом, который окружает составляющие плода. Она состоит преимущественно из взаимосвязанных полимеров, таких как целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, как любое лигноцеллюлозное сырье. В небольших количествах присутствуют минеральные элементы, пектиновые полисахариды, крахмал, пигменты, смолы, танины и органические кислоты [3, 4]. Изображение кокосовой шелухи показано на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Кокосовая шелуха

Состав кокосовой шелухи может различаться в зависимости от сорта кокосовой пальмы, а также от региона произрастания и климатических условий. В таблице 1.1 представлен основной химический состав кокосовой шелухи.

Составы (%)					
Целлюлоза	Гемицеллюлоза	Лигнин	Зола		
30 - 43	16 - 26	27 - 54	0.2 - 4.5		

Таблица 1.1 – Химический состав кокосовой шелухи [3-7]

Лигноцеллюлозная биомасса состоит в основном из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина (рисунок 1.2). Эти вещества образуют вторичную клеточную стенку растений, в которой целлюлоза формирует сетчатую структуру, а гемицеллюлоза и лигнин действуют как связующие вещества и наполнители [8]. Подобная организация обеспечивает не только укрепление клеточной стенки, но и способствует повышению механической устойчивости растительных тканей, что является необходимым условием для поддержания вертикального роста растения.

Целлюлоза ЭТО линейный полимер, состоящий β-D-— ИЗ глюкопиранозных групп, соединённых 1,4-β-гликозидной связью [10]. В конформации кресла остатки глюкозы в целлюлозе располагаются так, что гидроксильная группа находится в радиальном положении, а алифатические атомы водорода в осевом, образуя большое количество водородных связей внутри и между молекулярными цепями целлюлозы (рисунок 1.2 (в)). Молекулярная цепь микроволокна целлюлозы состоит из кристаллической и аморфной областей. В кристаллической области молекулярные цепи расположены упорядоченно, а в аморфной области – хаотично [11].



Рисунок 1.2 – Компоненты лигноцеллюлозной биомассы: (а) структура пространственного расположения из трех компонентов; (б) структура мономера лигнина и типы соединений; (в) образование водородных связей внутри целлюлозы (вверху) и между молекулами целлюлозы (внизу); (г) пентоза и гексоза, обычно встречающиеся в гемицеллюлозе [9]

Гемицеллюлоза – это общий термин для обозначения сложной группы гликозидов, основными структурными единицами которой являются пентозы (D-ксилоза, L-арабиноза) и гексозы (D-глюкоза, D-манноза, D-галактоза). Гемицеллюлоза в древесине твёрдых пород в основном состоит из ксилана, а гемицеллюлоза В древесине мягких пород в основном состоит ИЗ галактоманнана. Основная цепь ксилана образована β-D-пиранозной ксилозой посредством β-(1,4)-глюкозидной связи, а его боковая цепь имеет различные заместители [12, 13]. Галактоманнан состоит из β-(1, 4)-маннозы в качестве основной цепи и α-(1, 6)-галактозы в качестве боковой цепи [14]. Степень полимеризации гемицеллюлозы целлюлозы, поэтому ниже, чем y гемицеллюлоза расщепляется легче, чем целлюлоза.

Лигнин – это трёхмерный полимер, состоящий из структурных единиц фенилпропана, соединённых эфирными связями и связями углерод-углерод. Его структурные единицы в основном включают G (гваяцил), S (сирингил) и Н (*n*-гидроксифенил) [15]. Наиболее распространённая эфирная связь в природном лигнине β-О-4, а другие типы связей включают β-5, α-О-4 [16]. Конфигурация блоков G, S и H различается в зависимости от типа древесины. Лигнин травянистых растений содержит G (35-80%), S (20-55%) и H (5-35%), лигнин древесины хвойных пород содержит G (>95%), S (0%) и H (<5%), a лигнин древесины лиственных пород содержит G (25-50%), S (25-75%) и H (0-8%) соответственно. Помимо трёх основных звеньев, в травянистых растениях могут присутствовать и другие мономеры, такие как п-кумарат, ферулат, синапат и трицин. Сообщается, что трицин в большом количестве содержится в лигнине, извлекаемом из трав, и является компонентом лигнина, выделяемого из некоторых однодольных растений, таких как многолетние растения, рисовая солома, пшеничная солома, кукуруза, бамбук, сахарный тростник и пивная дробина [17-19]. Основными группами в лигнине являются гидроксильные, метоксильные, карбонильные и карбоксильные. Тип и количество функциональных групп зависит от метода экстракции лигнина. Количество этих функциональных групп напрямую влияет на реакционную способность лигнина в различных химических реакциях. На состав лигнина также влияют условия окружающей среды, в которых выращивается растение. Лигнификация – это процесс отложения лигнина в клеточных стенках растений, при котором мономеры или олигомеры полимеризуются посредством реакций радикального связывания [20]. Физическая структура лигнина включает в себя распределение мономерных звеньев лигнина (H/G/S), типы связей (типы соединений) и степень полимеризации (то есть молекулярную массу). Химия лигнина сложнее по сравнению с другими биополимерами, такими как белки или углеводы, которые представляют собой линейные цепочки или разветвлённые полимеры. Лигнин состоит из трёхмерной сети, в которой отсутствуют регулярные и упорядоченные повторяющиеся звенья, как в других биополимерах, таких как целлюлоза. Лигнин входит в состав лигноуглеводного комплекса, образуя поперечные связи между лигнином и углеводами. Поперечные связи между лигнином и углеводами клеточной стенки малоизучены [21]. Структура и состав лигнина варьируются в зависимости от источника биомассы и процессов экстракции. Кроме того, аналитические методы исследования дают ограниченную информацию и не позволяют получить полное представление о структуре лигнина. Понимание химической структуры лигнина имеет решающее значение для разработки надёжных и эффективных методов моделирования структуры лигнина. Большое количество информации, полученной с помощью аналитических методов, позволило получить значительные сведения о структуре полимера. Содержание и состав лигнина в различных материалах биомассы, например, в разных видах растений, внутри видов и между компонентами (такими как древесина и кора), различаются. На них влияют стадия роста растения и воздействие окружающей среды [22, 23].

1.1.2 Применение компонентов биомассы

как один из основных компонентов целлюлозных Целлюлоза. биоресурсов, является перспективной альтернативой полимерам на нефтяной основе и обладает привлекательными свойствами для использования на растущем рынке биосовместимых, биоразлагаемых и экологичных материалов [24]. Материалы на основе целлюлозы, такие как волокна, гидрогели и аэрогели, композиты и плёнки, обладают значительными преимуществами по сравнению с синтетическими полимерными аналогами [25]. За последние несколько лет аэрогели на основе целлюлозы получили широкое распространение. Аэрогели на основе целлюлозы обладают замечательными свойствами, такими как высокая прочность на сжатие, высокая эластичность и гибкость, высокая пористость и т. д. Это позволяет использовать их в качестве фильтров для очистки воздуха, сорбентов для удаления ионов тяжёлых металлов из воды и для очистки воды от масел, систем доставки лекарств, биологических каркасов, суперконденсаторов и т. д. [26].

За последнее десятилетие было установлено, что пористые биоматериалы на основе лигнина обладают большим потенциалом для применения в таких областях, как доставка лекарств, тканевая инженерия,

16

перевязочные материалы, фармацевтические вспомогательные вещества, биосенсоры и медицинские устройства [27]. Для получения пористых материалов используется лигнин, выделенный из биомассы. Лигнин влияет на механические, термические, антиоксидантные, антибактериальные свойства, биоразлагаемость и биосовместимость материалов. Размер, форма и распределение пор оказывают влияние на структуру материала и на такие свойства, как пористость, удельная площадь поверхности, водорастворимость и способность к адсорбции. Эти свойства могут быть полезны в медицине, особенно в системах контролируемой доставки лекарств, при перевязке ран, тканевой инженерии и в других областях (рисунок 1.3) [28].



Рисунок 1.3 – Схематическая иллюстрация медицинского применения биоматериалов на основе лигнина [28]

Гемицеллюлоза привлекает значительное внимание при разработке функциональных полимерных материалов благодаря своим отличительным особенностям, экологичность, возобновляемость таким как И биоразлагаемость. Недавние исследования были посвящены выделению, структурной характеристике и химической модификации гемицеллюлозы, а также получению материалов на основе гемицеллюлозы. Это функциональные полимерные материалы на основе гемицеллюлозы, такие как наночастицы, плёнки и покрытия, гидрогели и аэрогели, и катализаторы. Эти материалы адсорбции, биосенсорах, упаковке, применяются В каталитическом преобразовании и электродах [8].

1.2 Способы переработки биомассы

Обилие лигноцеллюлозной биомассы способствовало разработке экономически эффективных и экологичных крупномасштабных биотехнологических производств [29, 30]. Обработка биомассы является важным этапом для преобразования ее в отдельные компоненты, включая целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин. Методы обработки биомассы условно делятся на следующие группы: физические, физико-химические, химические и биологические. Выбор оптимального метода предварительной обработки во многом зависит от цели этой операции, её экономической оценки и воздействия на окружающую среду [31, 32].

1.2.1 Физические методы

Физические методы предварительной обработки обычно используются для уменьшения размера частиц биомассы. Для этого применяются механические инструменты, такие как мельницы, дробилки и шнеки, ультрафиолетовое и микроволновое излучение. Уменьшение размера частиц биомассы может быть выполнено путем измельчения, перемалывания, дробления и т. д. Конечный размер частиц зависит от используемого метода. Например, при измельчении или перемалывании биомассы размер частиц составляет 0.1-2 мм. Основными преимуществами данных методов обработки являются: (1) снижение кристалличности целлюлозы, (2) увеличение площади поверхности, (3) снижение степени полимеризации целлюлозы и (4) улучшение массопереноса за счёт уменьшения размера частиц [33]. Основным недостатком методов является высокое энергопотребление. Например, энергопотребление шаровой мельницы составляет примерно 33% от общего количества энергии, необходимой для всего процесса переработки биомассы. Другим серьёзным недостатком является то, что лигнин не удаляется в ходе обработки. Лигнин, присутствующий в биомассе, снижает доступность ферментов для гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы [34].

В процессе экструзионной предварительной обработки используются шнеки экструдера (одинарные или сдвоенные), установленные в герметичном корпусе. Шнеки экструдера вращаются, создавая высокие силы сдвига между шнеком, биомассой и корпусом после загрузки биомассы в экструдер. Это термомеханический процесс, при котором создается высокое давление и температура за счет сил сдвига, возникающих в экструдере [35]. Наличие высокого давления и температуры во время процесса изменяет физическую (укорачивание волокон и дефибрилляцию) и химическую структуру биомассы, что увеличивает площадь поверхности и, следовательно, повышает доступность ферментов для облегчения гидролиза. Тип шнека, скорость вращения шнека, температура, влажность и т. д. являются важными факторами, влияющими на максимальную производительность процесса [36, 37]. Было изучено комбинированное воздействие экструзии с другими методами предварительной обработки на выход продуктов гидролиза (сахариды). Хорошо известно, что щелочная предварительная обработка вызывает набухание биомассы, в результате чего образуются внутренние поры большого объёма. Таким образом, увеличенный объём пор способствует доступности биомассы для ферментативного гидролиза с целью получения продуктов гидролиза с высоким выходом. Использование щёлочи также

19

предотвращает коррозию, которая обычно возникает при кислотной обработке [38, 39].

Микроволны – это неионизирующее электромагнитное излучение. Микроволновое излучение вызывает взрывы внутри частиц материала и, следовательно, способствует разрушению структур. Благодаря принципам «зелёной» химии, микроволновое излучение, как термический процесс для предварительной обработки биомассы, привлекло широкое внимание в сфере биопереработки. Различные теории дают представление о механизме воздействия микроволнового излучения на биомассу [40, 41]. Наличие полярных групп в целлюлозных компонентах биомассы приводит к образованию горячих точек в частицах биомассы из-за тепла, выделяемого микроволнами. С другой стороны, микроволновое излучение создаёт давление гидратированных негидратированных компонентах биомассы. В И Использование микроволнового излучения дает множество преимуществ: малое время реакции, быстрый и равномерный нагрев, низкая энергия активации реакции, высокий выход продукта, минимальное количество побочных продуктов, экономичность, экологичность и энергоэффективность. отметить, предварительной обработки с Здесь следует ЧТО метод использованием микроволнового излучения является новым инструментом для переработки биомассы, обладающим множеством преимуществ, о которых уже говорилось выше. Однако у данной технологии есть определённые недостатки, такие как высокие энергозатраты, высокие капитальные вложения. содержание влаги В образце биомассы, эксплуатационные расходы при высоких нагрузках и высоком давлении и некоторые другие, которые необходимо учитывать перед внедрением в промышленность. Поскольку технология всё ещё находится на стадии разработки, рекомендуется также изучить И расширить знания 0 диэлектрических свойствах различных видов биомассы, прежде чем предварительной обработки оптимизировать условия с помощью микроволнового нагрева [42, 43].

Ультразвук – это акустическая энергия, которая распространяется в виде волн с частотой выше 20 кГц. Распространение ультразвуковых волн в любой среде приводит к возникновению акустической кавитации, которая, в свою очередь, инициирует спонтанное образование микропузырьков [44]. Когда эти микропузырьки схлопываются, возникают ударные волны, формируя локальные очаги высокой температуры ~5000 °C и давления ~50 МПа. Кристаллическая структура твёрдых частиц, присутствующих в среде, разрушается при столкновении с ударными волнами. Согласно другой известной частота, теории, высокая передаваемая акустическими колебаниями, вызывает образование окисляющих радикалов Н° и ОН°, образующихся в результате разложения молекул воды. Эти высокореактивные радикалы разрывают гликозидные связи, присутствующие в сложной сети биомассы [45, 46]. Использование ультразвуковых волн позволяет преодолеть неподатливость биомассы и, следовательно, ускорить ряд реакций при переработке биомассы [47]. Это также обеспечивает множество преимуществ, таких как короткое время пребывания в реакторе, высокая энергия активации и достаточная массопередача для эффективной деструкции биомассы. При ультразвуковой обработке разрываются эфирные связи α-О-4 и β-О-4 в лигнине. В результате полисахариды и лигниновые фракции биомассы расщепляются, приводит разрушению биомассы. Именно что К ультразвуковые волны оказывают как химическое, так и физическое воздействие [48]. В последнее время ультразвуковые волны стали применяться в качестве эффективного экологичного инструмента для интенсификации нескольких традиционных методов предварительной обработки, например, кислотной, щелочной, с использованием ионных жидкостей, органических растворителей, гидролиза и т. д. Несколько факторов, таких как частота ультразвука, время пребывания, тип биомассы, используемый растворитель, кинетика реакции и конфигурация реактора, играют решающую роль в определении эффективности процесса ультразвукового воздействия [49, 50].

Физическая предварительная обработка лигноцеллюлозных материалов позволяет увеличить удельную площадь поверхности сырья, разрушить зону кристаллизации и снизить кристалличность целлюлозы, а также отличается простотой эксплуатации и меньшим загрязнением окружающей среды. Однако этот процесс экономически нецелесообразен, поскольку обычно требует больших затрат энергии, поэтому его часто комбинируют с другими методами для повышения эффективности процесса.

1.2.2 Химические методы

обработки, предварительной разрушающей Для химической компактную лигноцеллюлозной биомассы, используются структуру химические реагенты (кислотные, различные щелочные И сильные Данные методы обеспечивают растворение окислители). И удаление гемицеллюлозы или лигнина из лигноцеллюлозы с помощью химических реагентов, разрушение структуры клеточной стенки, снижение кристалличности субстрата и повышение доступности целлюлозы для гидролиза [51].

Кислотная предварительная обработка биомассы В основном используется для удаления гемицеллюлозы. Предварительная обработка биомассы кислотой улучшает доступность целлюлозы для гидролиза. Наиболее часто для предварительной обработки используются серная, уксусная и фосфорная кислоты [52]. Предварительную обработку с использованием кислот можно проводить двумя способами: разбавленной кислотой (0.1%) при высоких температурах (>200°С) и концентрированной кислотой (30-70%) при относительно более низких температурах (<50°С) [53]. Оба способа предварительной обработки имеют свои преимущества и недостатки. При предварительной обработке разбавленной кислотой расход реагента ниже, но из-за более высоких температур требуется больше энергии для проведения процесса. Использование концентрированной кислоты снижает энергопотребление за счёт более низкой температуры реакции, но изза более высокой кислотности существует высокий риск коррозии реакционного сосуда [54].

Метод щелочной предварительной обработки биомассы предполагает использование гидроксидов калия, натрия, аммония, кальция. Во время такой предварительной обработки происходит расщепление связей (сложных эфиров, арилэфиров, алкиларилэфиров), то есть углеводно-лигнинового комплекса, посредством реакций омыления и сольватации, а также последующее удаление ацетильных и уроновых групп из гемицеллюлозы [36]. На протяжении многих лет гидроксид натрия (NaOH) использовался в качестве эффективного щелочного реагента для предварительной обработки биомассы. Гидроксид натрия способствует расщеплению сложных эфиров в углеводно-лигниновом комплексе. В процессе предварительной обработки NaOH диссоциирует на Na⁺ и OH⁻, что дополнительно ускоряет гидролиз. К основным недостаткам щелочной предварительной обработки относятся высокие затраты на нейтрализацию шлама после предварительной обработки, более длительное время пребывания в реакторе и невозможность предварительной обработки биомассы с высоким содержанием лигнина (например, древесины) [55, 56].

обработки биомассы Метол предварительной органическими растворителями предполагает использование таких веществ, как метанол, этанол, тетрагидрофурфуриловый спирт, этиленгликоль, ацетон. Иногда в качестве катализаторов также используются органические кислоты (ацетилсалициловая, щавелевая, салициловая) или основания (гидроксид натрия, известь) [57]. В ходе этого процесса связи между лигнином и гемицеллюлозой разрываются путём солюбилизации, что приводит к увеличению общей площади поверхности целлюлозы для гидролиза [36]. Несмотря на то, что органосольвентная экстракция используется в качестве эффективного процесса предварительной обработки, она имеет ряд недостатков, таких как высокая стоимость, летучесть, воспламеняемость и сложность восстановления, что делает весь процесс энергозатратным и дорогостоящим [58].

При мокром окислении кислород используется в качестве окислителя для соединений, растворенных в воде. В ходе этого процесса происходят две реакции. Одна из них – реакция низкотемпературного гидролиза, а другая – реакция высокотемпературного окисления. Как правило, процедура мокрого окисления состоит из сушки и измельчения лигноцеллюлозной биомассы с получением частиц длиной 0.1-2 мм, к которым добавляют воду в соотношении 1 л к 6 г биомассы. В смесь обычно добавляют карбонат натрия (Na₂CO₃), чтобы уменьшить образование побочных продуктов. Воздух закачивают в резервуар до достижения давления 12 бар. Этот метод предварительной обработки проводится при температуре 195°C в течение 10-20 минут. Мокрое окисление можно использовать для фракционирования лигноцеллюлозного материала путём растворения гемицеллюлозы и удаления лигнина. При мокром окислении лигнин разлагается на углекислый газ, воду и карбоновые кислоты. Было доказано, что сочетание мокрого окисления с щелочной предварительной обработкой снижает образование побочных продуктов, тем самым уменьшая ингибирование. В сочетании с паровым взрывом, в процессе, называемом «мокрый взрыв», биомасса не только подвергается химической реакции, описанной выше, но и физическому разрушению. Также было доказано, что преобразование биомассы улучшается при добавлении этапа кислотного вымачивания перед «мокрым взрывом», поскольку кислотная предварительная обработка помогает гидролизовать гемицеллюлозы, а «мокрый взрыв» увеличивает площадь поверхности [59].

1.2.3 Физико-химические методы

Под физико-химической предварительной обработкой биомассы понимается сочетание высоких температуры и давления с химической реакцией.

Авторы работы [60] разработали новый метод переработки биомассы с использованием однофазной системы растворителя с сорастворителем. Данный метод позволяет удалять лигнин из биомассы с последующим преобразованием богатого глюканами твёрдого остатка в различные прекурсоры топлива, такие как 5-гидроксиметилфурфурол, фурфурол и левулиновую кислоту, с высоким выходом. В этом методе в качестве однофазной системы растворителей используется смесь тетрагидрофурана и воды. Кроме того, в качестве сорастворителя используются такие сорастворители, как 1,4-диоксан, ацетон и органические растворители, такие как метанол и этанол, для эффективного выделения лигнина из биомассы. Процесс протекает при высоких температурах (160-180°С) и позволяет получить несколько побочных продуктов, которые превращаются в другие ценные продукты [60]. Некоторые недостатки, связанные с процессом с использованием сорастворителя, заключаются В изменении физикохимических свойств структуры лигнина. Кроме того, значительно снижается молекулярная масса лигнина из-за расщепления нативных β-О-4 связей, что указывает на явные структурные изменения, происходящие в процессе с использованием сорастворителя [61].

В работе [62] предварительная обработка биомассы осуществлялась с использованием безводного жидкого аммиака (1:1 по массе) при температуре от 60 до 170°С и высоком давлении 15-30 бар в течение короткого 5-60 минут. Данный метод обеспечивает увеличение площади поверхности биомассы, незначительное образование ингибиторов (продуктов распада сахаридов), короткое время пребывания в реакторе, высокое содержание целлюлозы и гемицеллюлозы, деацетилирование гемицеллюлозы и лёгкое разрушение углеводно-лигнинового комплекса. Кроме того, процесс обработки биомассы жидким аммиаком можно оптимизировать для получения максимального выхода глюкана и ксилана, изменяя пять основных параметров: температуру, время пребывания в реакторе, давление, содержание воды и содержание аммиака [63]. У рассматриваемого метода есть и несколько недостатков.

Основным недостатком является высокая стоимость оборудования, способного выдерживать высокое давление, необходимое для этого процесса. Кроме того, высокая стоимость аммиака и повышенные энергозатраты на его переработку – вот некоторые из проблем, связанных с коммерциализацией этого процесса. Стоит отметить, что процесс предварительной обработки жидким аммиаком менее эффективен для биомассы с высоким содержанием лигнина [52].

Технологии сверхкритических флюидов широко рассматриваются как альтернативный, устойчивый и перспективный экологически безопасный метод предварительной обработки биомассы [64]. Сверхкритические флюиды существуют однородной фазы облалают свойствами, В виде И промежуточными между свойствами жидкостей и газов. Для них характерны высокая диффузионная способность и низкая вязкость, что позволяет этим нетоксичным и относительно недорогим растворителям легко проникать в твёрдые материалы. Синергетическое сочетание диффузионной способности и вязкости, присущих газам, плотности и растворяющей способности, присущих жидкостям, обеспечивает более быструю массопередачу в случае сверхкритических флюидов сравнению другими обычными ПО с растворителями [65]. Использование сверхкритических флюидов в некоторых областях промышленности уже набирает обороты благодаря низким эксплуатационным расходам и высокой энергоэффективности. Поэтому сверхкритические флюиды называют «зелёными» растворителями будущего [66].

Сверхкритический диоксид углерода и сверхкритическая вода – наиболее часто используемые растворители. И диоксид углерода, и вода не являются канцерогенными, не воспламеняются и термодинамически стабильны [65]. Сверхкритические флюиды стали инновационной и надёжной технологией для переработки биомассы. Их можно использовать для предварительной обработки биомассы, а также для эффективного извлечения из биомассы продуктов с добавленной стоимостью. Как правило, сложная физическая структура типичной биомассы изменяется при обработке растворителями при высоком давлении и температуре. Это приводит к расширению волокнистых микропор и увеличению пористости волокон, что способствует лучшему проникновению растворителя в биомассу [67]. Использование сверхкритического CO_2 улучшает массоперенос за счёт снижения вязкости и повышения диффузионной способности. Кроме того, создание слабокислой среды за счёт образования угольной кислоты в результате реакции между CO_2 и водой, присутствующей в биомассе, также усиляет гидролиз гемицеллюлозы и массоперенос во время предварительной обработки. Присутствие воды и этанола (в объёмном соотношении 2:1) в качестве сорастворителей в реакционной среде способствует растворяющей способности сверхкритического CO_2 [68, 69].

Сверхкритическая вода также используется для предварительной обработки биомассы. Однако данная технология обладает рядом проблем, таких как высокие температура и давление, образование ингибиторов, очень короткое время пребывания в реакторе и т. д. Эти факторы лишь замедлили ожидаемый рост технологии с использованием сверхкритической воды для крупномасштабного промышленного применения [70-72].

Ионные представляют собой растворителей, жилкости класс обладающих высокой термической стабильностью, низкой летучестью и относительно низкой токсичностью, что делает их экологически безопасными. Они способны эффективно удалять гемицеллюлозу И ЛИГНИН ИЗ лигноцеллюлозной биомассы, способствуя выделению целлюлозы [73]. Для лигноцеллюлозной биомассы частичного или полного растворения используются кислотные ионные жидкости. Растворённые компоненты можно отделить от нерастворённых с помощью четырёх методов. Первый метод используется, если нет необходимости в разделении биомассы на компоненты. регенерации частично или полностью растворенной биомассы Для антирастворитель. Второй используется метод предполагает полное растворение биомассы с последующим селективным разделением на

Третий метод заключается в разделении полисахариды и ЛИГНИН. растворённой и нерастворённой частей биомассы путём фильтрации или центрифугирования до этапа регенерации. Четвёртый метод позволяет разделить биомассу на три фракции: лигнин, полисахаридную часть и нерастворённый остаток [74]. Лигнин и гемицеллюлоза могут быть частично растворены с помощью ионных жидкостей. Ионные жидкости на основе имидазола удаляют 15-92% лигнина из биомассы хвойных пород (например, сосны, сумаха, ивы и т. д.) и сельскохозяйственных отходов [75]. При кислотно-щелочной предварительной обработке соломы риса и ячменя с использованием ионных жидкостей образуется меньше редуцирующих сахаров по сравнению с обработкой только ионными жидкостями. Чтобы снизить затраты на комбинированный процесс, были разработаны ферменты, устойчивые к ионным жидкостям, которые применяются для осахаривания лигноцеллюлозной биомассы. При промышленном внедрении предварительной обработки биомассы ионными жидкостями ключевыми факторами являются эффективность извлечения компонентов, стоимость процесса, возможность повторного использования ионных жидкостей и другие параметры [76].

Согласно принципам «зелёной» химии, использование экологически чистых растворителей является важным критерием для определения общей экологичности процесса. Традиционные растворители, которые в настоящее время используются в промышленности, токсичны и представляют серьёзную угрозу для окружающей среды. Поэтому возросла потребность в разработке альтернативных «зелёных» растворителей. В связи с этим в последние два десятилетия большое внимание в качестве экологически безопасных сред привлекли глубокие эвтектические растворители. Глубокие эвтектические растворители синтезируются путём смешивания донора водородных связей и акцептора водородных связей в соответствующих пропорциях [77]. По сравнению с обычными растворителями и ионными жидкостями, глубокие эвтектические растворители, токономически более выгодными, нетоксичными и биоразлагаемыми. Более того, синтез глубоких эвтектических растворителей прост и не требует сложных этапов очистки. Одним из основных преимуществ эвтектических растворителей является возможность широкого регулирования их физико-химических свойств, как и в случае с ионными жидкостями [78]. Уникальные свойства растворителей с глубокой эвтектикой, такие как высокая полярность, хорошая смешиваемость с водой и другими сорастворителями, способствуют их широкому использованию для эффективной делигнификации различных видов биомассы. Растворители с глубокой эвтектикой способны избирательно удалять лигнин из биомассы, тем самым создавая экологичный и новый способ предварительной обработки биомассы в мягких условиях реакции [79].

Гидротермальный процесс – это экологичный способ преобразования лигноцеллюлозной биомассы в различные продукты с добавленной стоимостью [80]. В процессе гидротермической обработки при температурах ниже 300°С разложение гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина зависит от таких параметров, как температура, продолжительность обработки и тип (кислотная, щелочная, окислительная среды или с использованием растворителей) [81-83]. Температура является важнейшим параметром в гидротермальном процессе, существенно влияющим на преобразование биомассы разрушения структурных Реакции, путём компонентов. протекающие при гидротермалной обработке, способствуют разрушению химических связей внутри этих компонентов [84]. На каждый компонент по отдельности влияет деградация в разных температурных диапазонах. Для проведения эксперимента по гидротермальной обработке использовался реактор высокого давления и осуществлялся процесс при высоком в диапазоне от 1 до 300 бар и температуре от 75 до 250°С. Продолжительность обработки составляла от 10 до 120 минут. Было установлено, что при низких температурах (менее 150°С) состав биомассы не подвергался существенным структурным изменениям [85, 86].

1.2.4 Биологические методы

Технология биологической предварительной обработки биомассы является более эффективной и экологичной, чем традиционные физические и химические методы, благодаря меньшему энергопотреблению [87]. В природе существует множество целлюлозолитических и гемицеллюлозолитических микроорганизмов, которые могут использоваться для эффективной предварительной обработки биомассы [88]. Технология биологической предварительной обработки направлена на разрушение сложных структур лигноцеллюлозной биомассы, что повышает эффективность ее последующего гидролиза. Этот подход включает естественные методы, такие как ферментативный гидролиз и обработка с использованием грибов. Для обработки биомассы применяются различные штаммы грибов, включая белую, бурую и мягкую гниль, которые способны разлагать гемицеллюлозу, лигнин и частично целлюлозу [89]. Расщепление лигнина с помощью белой гнили в основном происходит под действием ферментов, расщепляющих лигнин, таких как пероксидазы и лакказы [90]. Ферментативный гидролиз является альтернативой предварительной обработке грибами и предполагает непосредственное использование ферментов для гидролиза. Основным недостатком технологии биологической обработки, ограничивающим её применение в промышленности, является низкая скорость гидролиза лигноцеллюлозы [91].

1.3 Характеристики, свойства и процессы получения гибридных аэрогелей

Аэрогели – это класс пористых материалов, обладающих чрезвычайно высокой удельной площадью поверхности, большим объёмом пор, высокой пористостью. Они широко применяются в аэрокосмической отрасли, химической инженерии, строительстве, электротехнике и биомедицине. В последние годы интерес к аэрогелям значительно вырос, что привело к разработке новых типов аэрогелей с уникальными физико-химическими свойствами и функциональными возможностями. Однако аэрогели, состоящие из одного компонента, часто сталкиваются с проблемами, такими как низкая механическая прочность и ограниченная функциональность. Одним из подходов для решения этих проблем является создание гибридных аэрогелей. Особое внимание уделяется биомедицинскому применению гибридных аэрогелей, где полимерные компоненты играют ключевую роль[92].

Термин «аэрогель» обычно относится к высокопористым материалам, полученным путём сверхкритической сушки гелей, в отличие от «ксерогелей», которые высушиваются методом теплового испарения жидкости. Типичный процесс синтеза аэрогелей включает формирование влажного геля в жидкой фазе с последующим удалением растворителя в сверхкритических условиях [93].

1.3.1 Методы получения гибридных гелей

Золь-гель метод основан на процессах химической полимеризации неорганических соединений. Метод предполагает использование металлорганических прекурсоров (таких как металлалкоксиды), посредством которых синтез оксидных материалов осуществляется через стадии гидролиза и последующей поликонденсации. Рабочие условия золь-гель метода можно подобрать таким образом, чтобы получать материалы с заданной структурой и свойствами (рисунок 1.4) [94].



Рисунок 1.4 – Продукты, получаемые с помощью золь-гель метода [94]

На начальном этапе золь-гель метода в результате реакции гидролиза образуется золь – стабильная суспензия коллоидных частиц в жидкости. До завершения гидролиза происходит конденсация [93]. На скорость гидролиза или конденсации при золь-гель синтезе могут влиять несколько параметров (например, тип прекурсора, катализаторы, молярные соотношения реагентов, состав растворителя) [95]. Растворитель обычно используется в качестве гомогенизирующего агента, поскольку вода и некоторые прекурсоры плохо смешиваются, а также для облегчения процесса гидролиза. Для снижения скорости гидролиза часто увеличивают длину цепи прекурсоров и их степень разветвлённости. Кроме того, молярные соотношения реагентов оказывают значительное влияние на реакции гидролиза и конденсации, что может влиять как на время гелеобразования, так и на размеры пор. Чем выше степень агрегации и конденсации, тем выше вязкость золя.

Гелеобразование – это процесс образования непрерывной трехмерной сети. До этого момента коллоидная дисперсия ведёт себя как жидкость с различной степенью вязкости. В процессе гелеобразования вязкость резко возрастает, что приводит к формированию эластичного геля. Это увеличение вязкости обусловлено ростом частиц в результате агрегации или конденсации при столкновениях в золе. В результате образуются кластеры частиц, которые увеличиваются в размерах за счёт повторяющихся столкновений. Когда в зольной фазе образуется достаточное количество кластеров, они постепенно соединяются с соседними, образуя гель. После завершения гелеобразования химические реакции не прекращаются, и во влажных гелях продолжаются структурные изменения. Этот процесс, известный как старение, приводит к увеличению жёсткости геля.

Сушка включает в себя удаление жидкой фазы из влажного геля. Самым распространенным способом сушки является испарение путём нагревания при нормальном давлении или при комнатной температуре с понижением внешнего давления. Однако, даже незначительные напряжения, возникающие при испарении жидкости, могут привести к разрушению структуры объёмных материалов. Для решения данной проблемы используется сушка с сверхкритических условиях [96-99].

1.3.2 Процесс сверхкритической сушки

Сверхкритическая сушка гелей считается наиболее важным этапом производства аэрогелей, поскольку она позволяет сохранить трёхмерную структуру пор, что приводит к уникальным свойствам материала, таким как высокая пористость, низкая плотность и большая площадь поверхности [100, 101]. гелеобразования Монолитные аэрогели получают путём В соответствующих формах [102], а аэрогели в виде полотен путём добавления золя в волокнистую матрицу перед гелеобразованием [103]. Гели в виде частиц можно получают с помощью различных методов, таких как метод прокапывания [104], масляно-эмульсионный метод [105] и распыление [106]. Иногда гели выдерживают для укрепления их твёрдой структуры.

Существует три распространённых метода сушки гелей: сушка при атмосферном давлении; сублимационная сушка; сверхкритическая сушка [107]. При сверхкритической сушке достигаются параметры температуры и давления, при которых жидкость в порах геля переходит в сверхкритическое состояние. Сверхкритические флюиды имеют плотность, близкую к плотности жидкостей, что позволяет им выполнять функцию растворителей. Кроме того, более высокие коэффициенты диффузии приводит улучшению характеристик массопереноса. Сверхкритическая сушка К позволяет получить аэрогели с более высоким объёмом пор и пористостью, а также с большей площадью поверхности по сравнению с материалами, полученными путем сублимационной сушки и сушки при атмосферном давлении [108, 109]. Типичная технологическая схема непрерывного процесса сверхкритической сушки показана на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Технологическая схема цикла сверхкритической сушки [107]

Гель помещают в сосуд высокого давления с избытком растворителя, который является жидкостью в порах геля, и герметично закрывают сосуд. Затем сосуд нагревают до температуры, которая обычно немного превышает критическую температуру СО₂. Для сокращения времени достижения теплового равновесия иногда сосуд предварительно нагревают перед помещением в него геля. После этого в сосуде создают давление, превышающее критическое давление для смеси растворителя и CO₂. Затем через гель непрерывно пропускают сверхкритический СО₂, который извлекает растворитель из пор. На выходе из сосуда смесь СО₂ и растворителя вследствие падения давления образована двумя фазами: газообразной, обогащенной СО₂, и жидкой, содержащей преимущественно растворитель. Фазу, богатую растворителем, собирают, а поток, богатый CO_2 , возвращают с помощью насоса или компрессора. Процесс сушки продолжают до тех пор, пока растворитель в порах геля не будет полностью удалён. Затем систему медленно разгерметизируют, чтобы предотвратить образование границы раздела между паром и жидкостью. После снижения давления ЛО атмосферного аэрогель извлекают из сосуда. Состав выходящего из сосуда потока меняется в зависимости от времени. Как правило, изначально наблюдается высокая скорость сушки, которая со временем снижается [107].

В конце процесса гелеобразования гель представляет собой твёрдую структуру в растворе. Раствор может быть водным, органическим или представлять собой смесь органического растворителя и воды. Поскольку вода плохо растворяется в сверхкритическом диоксиде углерода, её нельзя эффективно удалить с помощью сверхкритической сушки. Поэтому воду в порах геля заменяют на растворитель, который хорошо растворяется в сверхкритическом диоксиде углерода. Такой обмен растворителей иногда приводит к усадке гелей из-за взаимодействия растворителя с гелем. Поэтому для минимизации усадки важен тип растворителя. Кроме того, растворитель, заменяющий воду в порах геля, выбирается с учётом его доступности, токсичности, давления паров и воспламеняемости [110].

1.3.3 Характеристики гибридных аэрогелей

Гибридные аэрогели, сочетающие в себе свойства неорганических и органических компонентов, представляют собой перспективные материалы с уникальными характеристиками. Введение органических компонентов повышает гибкость и прочность аэрогелей, снижая их хрупкость. Во многих исследованиях подробно изучались химические, механические, физические и морфологические свойства гибридных аэрогелей. В работе [100, 111] описывается метод получения механически прочных аэрогелей на основе диоксида кремния, сшитых изоцианатами. Для улучшения механической прочности аэрогеля в качестве сшивающих агентов используются ди- и триизоцианаты. Процесс сшивки включает реакцию гидроксильных групп на поверхности диоксида кремний с изоцианатами. Полученные гибридные аэрогели были подвергнуты испытанию на трёхточечный изгиб. Было выявлено, что гибридные аэрогели способны выдерживать более высокую нагрузку по сравнению с аэрогелями на основе диоксида кремния – прочность на изгиб увеличилась примерно в 300 раз. Плотность сшитых аэрогелей увеличилась в 2-3 раза (до 0.39–0.55 г/см³), но при этом они сохранили высокую пористость (до 95%) [100, 111].

Для определения характеристик гибридных аэрогелей необходимо всесторонне изучить их физические и механические свойства, чтобы оценить пригодность конкретных областей применения. Измерение ИХ ДЛЯ теплопроводности помогает оценить их изоляционные свойства, а анализ пористости даёт информацию о внутренней структуре И площади поверхности. Прочность полимерных аэрогелей обычно измеряется методом испытания на растяжение. Информацию об их эластичности и гибкости в различных условиях получают с помощью анализа на трёхточечный изгиб. микроскопия (CЭM) Сканирующая электронная позволяет выявить морфологию поверхности, определить характеристики что помогает микроструктуры. Рентгеновская дифракция (XRD) инфракрасная И спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) – примеры методов, которые можно использовать для изучения молекулярной структуры и химического состава. Оценка применимости гибридных аэрогелей для различных областей применения определяется совокупностью этих характеристик [112].

На механические свойства и гибкость аэрогелей сильно влияют форма, распределение и размер их пор. Большая гибкость может быть обусловлена более крупными, неравномерно распределёнными порами, в отличие от более мелких равномерно распределённых пор. На способность аэрогелей деформироваться под воздействием силы без разрушения существенно влияет размер пор. Несмотря на сопоставимую относительную плотность, аэрогели с более мелкими порами функционируют более жёстко, чем аэрогели с более крупными порами [113-115].

Наиболее распространённые области применения гибридных аэрогелей включают катализ, теплоизоляцию, электроды, системы солнечной тепловой энергии, очистку от разливов нефти, доставку лекарств и белков, медицинские имплантаты и суперконденсаторы [116]. Кроме того, аэрогели находят всё более широкое применение в области биомедицинской инженерии,

36
энергетических систем, защиты окружающей среды и датчиков [117]. Аэрогели широко используются в тканевой инженерии для регенерации различных тканей, в том числе кровеносных сосудов, хрящей, костей и кожи. Аэрогель, изготовленный из коллагена и альгината, для регенерации различных тканей с использованием материалов на биологической основе позволяет решить проблему потенциальных осложнений, связанных с аутотрансплантацией. Наблюдается влияние процесса сверхкритической сушки на пористость. Полученный каркас на основе аэрогеля из альгината и коллагена может стать платформой для тканевой инженерии, поскольку он представляет собой сильно разветвлённую сеть, которая способствует прикреплению клеток [118].

Аэрогели являются перспективными материалами для различных применений, связанных с теплоизоляцией, в том числе для вакуумной изоляции, криогенной изоляции и теплоизоляции зданий. Благодаря высокой гибкости, прозрачности, низкой теплопроводности, большой площади поверхности и равномерному распределению пор по размерам аэрогели можно использовать в различных промышленных и энергетических сферах [119]. хорошим вариантом решения Аэрогели являются для серьёзных экологических проблем благодаря их низкой плотности и биоразлагаемости [120]. Ещё одним потенциальным применением гибких аэрогелей является их суперконденсаторах. Нанофибриллы использование В целлюлозы И дициандиамид используются в качестве прекурсоров для получения углеродного аэрогеля. Многофункциональные материалы были протестированы в гибкой электронике, датчиках и устройствах хранения и преобразования энергии, таких как суперконденсаторы, и показали отличные тепловые и механические свойства [121].

Благодаря присущим свойствам гибкости, термоизоляции и низкой теплопроводности аэрогели являются потенциальной альтернативой традиционным изоляционным материалам. Теплопроводность продукта

составляет примерно 0.013 Вт/м.К, что делает их превосходным теплоизоляционным материалом [122].

1.4 Математическая модель процесса разделения с использованием сверхкритических флюидов

Извлечение ценных соединений из натурального растительного сырья и других твёрдых матриц может осуществляться несколькими различными методами. Традиционные методы, такие как перегонка с водяным паром, прессование экстракция растворителем, экстракция по Сокслету, И гидродистилляция, имеют ряд недостатков, таких как высокая трудоёмкость, использование большого количества органических растворителей, потеря части летучих соединений, термическое разложение соединений из-за высокой рабочей температуры, наличие в экстракте остатков токсичных растворителей, а также низкий выход и эффективность экстракции. Эти недостатки привели к необходимости разработки «зелёных» технологий растворения и экстракции, таких как экстракция с помощью ультразвука, экстракция с использованием микроволновой энергии, жидкостная экстракция под давлением и сверхкритическая экстракция [123-126]. Среди этих передовых технологий сверхкритическая экстракция считается одним из наиболее привлекательных методов извлечения химических соединений из натуральных растительных материалов, при котором в качестве растворителя используется сверхкритический флюид, а не органические растворители [127]. Для проектирования установки экстракции сверхкритическими флюидами необходимо иметь полное представление о деталях процесса экстракции в колонне с неподвижным слоем. Для этого надёжное и точное математическое моделирование служит мощным и полезным инструментом для глубокого понимания механизмов процесса, прежде чем его можно будет использовать для проектирования, эксплуатации, контроля и оптимизации процесса [128, 129].

Как правило, термодинамические свойства определяют жизнеспособность процесса (например, максимальный выход продукта, тепловая и эксергетическая эффективность, требуемое количество тепла и энергии), в то время как транспортные свойства и параметры химической кинетики влияют на размер и масштабирование оборудования (например, реакторов, теплообменников, сепараторов). Все эти свойства необходимы для проектирования и оценки процесса. Достоверность оценок, полученных с моделирования моделирования помощью процесса, зависит ОТ термодинамики, кинетики и транспортных явлений, происходящих В технологических установках, которые, в свою очередь, меняются В зависимости от состава смесей и условий эксплуатации. Моделирование с помощью коммерческого программного обеспечения очень полезно для проектирования процессов, а также для оптимизации использования материалов и энергии. Кроме того, моделирование процессов позволяет вносить новые предложения по улучшению режима работы, способа выполнения операций разделения и многих других аспектов процесса [130].

Кинетические и транспортные свойства могут рассматриваться как часть кинетического моделирования В соответствии с молекулярным И Ha макроскопическим подходами. молекулярном уровне реакции рассматриваются как обратимые и включают в себя подробный механизм реакции с указанием скоростей реакции для каждого основного этапа. Кроме того, необходимы замещающие молекулы исходного сырья, которые обычно имитируют одну или несколько репрезентативных молекул. Это может нивелировать преимущество использования размера молекул для описания кинетического поведения. Наряду с термодинамической моделью молекулярный подход может описывать фазовое равновесие и транспортные явления на молекулярном уровне. С другой стороны, экспериментальное преобразование исходного сырья и его связь со скоростью реакции при исчезновении исходного сырья позволяют составить уравнения ДЛЯ Как проектирования реактора в рамках макроскопического подхода.

следствие, в масштабе реактора моделирование зависит от исходного сырья и преобразования. Таким образом, получаемые макроскопические модели специфичны как для процесса преобразования, так и для ресурсов. Фактически, скорость реакции, определяемая с помощью макроскопического моделирования, может быть использована оценки параметров ДЛЯ предполагаемого закона скорости В соответствии молекулярным С моделированием, что позволяет объединить оба подхода [131].

Аналогичным образом термодинамическая модель описывает поведение реакционной среды в условиях фазового равновесия, и здесь также возможны молекулярный и макроскопический подходы. Последний подход является полностью прогностическим и основан на концепции групповых вкладов, где смеси моделируются с помощью функциональных групп (метиловых, аллиловых, этиловых эфирных, карбоксильных и т. д.), их соединений. В то время как молекулярная модель может учитывать конкретные структурные аспекты, обеспечивая более точные результаты, подход групповых вкладов может применяться к многокомпонентным смесям с большим количеством составляющих [130]. Чтобы все новые области применения были успешными, необходимо чётко определить свойства сверхкритических жидкостей в сочетании с перерабатываемыми материалами и сделать фундаментальные знания о сложном поведении этих жидкостей общедоступными. В этом смысле для любого промышленного применения особое значение имеет моделирование процессов (например, с помощью Aspen Plus, Unisim Design, Chemcad). Здесь можно рассчитать потоки массы и энергии для всего процесса, состояшего ИЗ нескольких последовательных операций, выполняемых на нескольких видах оборудования. Эти потоки важны с экономической точки зрения, но сегодня они также являются основой для оценки устойчивости (например, с помощью анализа жизненного цикла), где важны только входящие и исходящие потоки, а не промежуточные операции. Поэтому управление потоками должно быть оптимизировано не только с экономической точки зрения, но и с точки зрения устойчивости [66].

Моделирование в диапазоне от микро- до макромасштаба необходимы более широкого внедрения сверхкритических технологий. Обзор для представлен на рисунке 1.6, где перечислены и взаимосвязаны все основные моменты. Среди основных моментов можно выделить следующие [130]: (1) молекулярная динамика может быть использована в качестве основы для моделирования процессов; (2) моделирование процессов основано на эмпирических или полуэмпирических подходах; (3) некоторые аспекты связаны чёткой последовательностью: термодинамические свойства и равновесие \rightarrow моделирование процессов — анализ жизненного цикла. Химическая инженерия связана с макроскопическим кинетическим подходом и позволяет получать более точные результаты моделирования, чем при простом рассмотрении химического равновесия или подходов к нему. Что касается термодинамики, термин «сверхкритический флюид» подразумевает, что рабочие условия находятся выше критической температуры и давления растворителя, который также может быть реагентом в процессе. Это означает, что смесь не обязательно находится в сверхкритическом состоянии, и в системе может присутствовать более одной фазы [130].

Предлагаемые модели кинетики сверхкритической экстракции можно разделить на две группы: эмпирические модели и модели, основанные на массопереносе [132].

Эмпирические модели. В этих моделях обычно используются один или два настраиваемых параметра без какой-либо физической интерпретации. Такие модели имеют ограниченную применимость, поскольку они не были разработаны на основе физики процесса сверхкритической экстракции. Описывая процесс с помощью простых математических выражений, эти модели обеспечивают простые и быстрые решения. Несмотря на то, что в некоторых случаях эмпирические модели правильно предсказывают кинетику сверхкритической экстракции, они не подходят для описания явлений переноса и, следовательно, для масштабирования [133].

MAKPOMACUITAB	 Коэффициенты активации Уравнение состояния вместе с правилом смешения Минимизация энергии Гиббса Модели: PSRK, RK или стехиометрические подходы РR, UNIFAC, SAFT 	ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ: Aspen Plus, UniSim Design, Chemcad и др. Скорости потока	ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ : Simapro, GaBi, Umberto, OpenLCA	ПРОГРАММНОЕ • OБЕСПЕЧЕНИЕ : Ansys инженерия Fluent, OpenFoam	Из экспериментов Общая скорость процесса, определяемая
МИКРОМАСШТАБ (с учетом спектроскопических измерений молекул)	Молекулярная динамика	 Неприменим ↓ Компьютерная	гидродинамика (CFD) Неприменим		Размер молекулы Механизм и частота
СВОЙСТВА / ПРИМЕНЕНИЯ	 Термодинамика Физико-химические свойства Равновесия 	Д Моделирование процесса	Оценка жизненного цикла	Проектирование и оптимизация реактора или технологической установки	Кинетическое моделирование

Рисунок 1.6 – Моделирование и симуляция сверхкритических технологий в микро- и

макро- масштабах [120]

Модели, массообмене. основанные Основные уравнения, на описывающие процесс сверхкритической экстракции с математической точки зрения, включают уравнения сохранения импульса, энергии (тепла) и массы компонентов. Как правило, для решения двух последних уравнений сохранения требуется, чтобы процесс включал теплопередачу ИЛИ сжимаемость, а также смешивание компонентов. Кроме того, когда поток является турбулентным, для решения задач, связанных с моделированием турбулентности, необходимо дополнительное уравнение переноса [134].

Чтобы точно описать процесс сверхкритической экстракции с помощью упомянутых выше основных уравнений сохранения, необходимо понять сверхкритической экстракции. Механизм механизм процесса сверхкритической экстракции может быть описан следующими этапами: (1) перенос молекул сверхкритического флюида (растворителя) из объема на твердую поверхность через пограничный слой, прилегающий к поверхности твердых частиц; (2) перенос молекул сверхкритического флюида с твердой поверхности внутрь (в поры) твердой частицы; (3) десорбция растворенного вещества из твердого вещества; (4) перенос смеси сверхкритического флюида и растворенного вещества на поверхность твердой частицы, (5) перенос смеси сверхкритического флюида и растворенного вещества от поверхности твердых частиц к объему жидкости [135, 136]. Что касается этапа 3, стоит отметить, что экстракция осуществляется путём растворения вещества в сверхкритическом флюиде, если нет взаимодействия между твёрдым веществом И растворителем. В противном случае экстракция осуществляется путём десорбции из твёрдых матриц, если есть взаимодействие между твёрдым веществом и растворителем [137].

Иногда механизм извлечения вещества из частиц происходит за счёт набухания твёрдой фазы или разрушения твёрдой матрицы сверхкритическим флюидом, что сопровождается выделением растворённого вещества путём десорбции из твёрдого вещества и растворением растворённого вещества в сверхкритическом флюиде. Чтобы точно понять процесс сверхкритической экстракции в реакторе, необходимо изучить вышеупомянутые этапы, связанные с массопереносом, а также гидродинамику и теплообмен внутри реактора. С одной стороны, эффективность тепло- и массообмена в реакторе определяется гидродинамикой внутри реактора и свойствами жидкости, такими как плотность, вязкость, теплопроводность и диффузионная способность. С другой стороны, гидродинамика в реакторе и свойства жидкости сильно зависят от массо- и теплообмена внутри реактора [138, 139]. Таким образом, при изменении давления и температуры произойдут значительные изменения в гидродинамике, теплопередаче и массопереносе, что напрямую повлияет на растворимость вещества и эффективность процесса сверхкритической экстракции. Следовательно, гидродинамическое поведение сверхкритической экстракции с одновременной процесса тепло-И массопередачей является сложным процессом [127].

Чтобы упростить моделирование процесса сверхкритической экстракции, в представленных моделях используются некоторые допущения. К распространённым упрощающим допущениям, используемым В большинстве моделей, относятся: (1) рассмотрение растворённого вещества как одного псевдокомпонента, (2) частицы правильной формы и одинакового размера, (3) постоянные физические свойства сверхкритического флюида и подложки, (4) постоянная пористость слоя и, следовательно, постоянная движения сверхкритического флюида внутри реактора, скорость (5) изотермическая работа и (6) незначительное падение давления в реакторе [139-141]. С учётом этих допущений количество необходимых уравнений для описания процесса сверхкритической экстракции в реакторе сводится к двум уравнениям сохранения массы для компонентов в форме дифференциального уравнения в частных производных, то есть одному для жидкой фазы и одному для твёрдой фазы. Помимо этих уравнений, для моделирования процесса экстракции сверхкритической жидкостью также требуются вспомогательные термодинамические и кинетические соотношения для прогнозирования некоторых параметров и растворимости. Модели, разработанные на основе этих уравнений, известны как модели, основанные на массопереносе [132].

Прежде чем разрабатывать математическую модель для описания сверхкритической экстракции, стоит объяснить, при каких условиях справедливы вышеупомянутые упрощающие допущения. С одной стороны, допущение о постоянстве физических свойств сверхкритического флюида справедливо, когда на них не влияет растворённое вещество, переходящее из твёрдых частиц, и они зависят только от температуры и давления. Таким образом, в случае игнорирования влияния растворённого вещества на свойства сверхкритического флюида и рассмотрения изотермических и изобарических условий допущение о постоянстве физических свойств сверхкритического флюида является обоснованным. С другой стороны, предположение о постоянстве физических свойств субстрата справедливо только в том случае, если твёрдые частицы остаются неизменными после удаления растворённых веществ в процессе экстракции. Это приводит к постоянству пористости слоя и скорости в межпоровом пространстве [127].

Модели, основанные на массопереносе, описывают процесс сверхкритической экстракции с помощью двух уравнений баланса массы для жидкой и твердой фаз. При допущениях концентрация растворенного вещества в твердой фазе (C_s) зависит от радиального положения частицы (r) и времени (t), в то время как концентрация растворенного вещества в жидкой фазе (C_f) зависит только от положения в реакторе (z) и t. Следовательно, общая форма уравнения баланса массы в жидкой фазе может быть записана в виде [142]:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + u \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} + a \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} J$$
(1.1)

где u – скорость в межпоровом пространстве, D_L – коэффициент осевой дисперсии растворенного вещества при сверхкритической экстракции, a – отношение площади поверхности к объему (т. е. удельная площадь поверхности частиц), ε – представляет собой пористость слоя, а J – поток

массы растворенного вещества из твердого тела в жидкость. Второй член в левой части и первый член в правой части уравнения (1.1) представляют собой перенос массы растворенного вещества за счет конвекции и диффузии соответственно. Соответствующие начальные и граничные условия для этого уравнения следующие:

$$C_f = C_{f_0}, t = 0 (1.2)$$

$$D_L \frac{\partial C_f}{\partial z} = u (C_f - C_{f_0}), z = 0$$
(1.3)

$$\frac{\partial C_f}{\partial z} = 0, z = L \tag{1.4}$$

где C_{f_0} – начальная концентрация растворённого вещества в жидкой фазе, а L – высота реактора. В большинстве случаев твёрдые частицы считаются сферическими, поэтому удельная площадь поверхности частиц рассчитывается следующим образом:

$$a = \frac{3}{R} \tag{1.5}$$

где *R* – радиус частицы.

Если предположить, что твёрдые частицы состоят как из твёрдой матрицы, так и из пор, как показано на рисунке 1.7. То есть растворённые вещества в частицах распределяются соответственно в этих двух местах, и обычно предполагается, что две фракции растворённых веществ находятся в равновесии. Если рассматривать частицы таким образом, то выделение растворённых веществ происходит за счёт десорбции из твёрдого вещества и растворения в сверхкритическом флюиде в порах. Затем выделенное растворённое вещество переносится на поверхность частицы посредством диффузии в порах [143].



Рисунок 1.7 – Массоперенос внутри твердого тела [127]

Уравнение материального баланса для твёрдой фазы можно сформулировать следующим образом [144]:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_p r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right)$$
(1.6)

где C_p и C_s – концентрации растворённых веществ в порах и твёрдом веществе соответственно, ε_p – пористость твёрдого вещества, а D_e – эффективный коэффициент диффузии в частице. Соответствующие начальные и граничные условия для этого уравнения следующие:

$$C_p = C_{p_0}, t = 0 (1.7)$$

$$C_s = C_{s_0}, t = 0 (1.8)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} = 0, r = 0 \tag{1.9}$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial r} = 0, r = 0 \tag{1.10}$$

$$\varepsilon_p D_e \frac{\partial C_p}{\partial r} = -J, r = R \tag{1.11}$$

где C_{s_0} и C_{p_0} – начальная концентрация растворённого вещества в твёрдом теле и порах соответственно.

Чтобы получить распределение концентрации растворённого вещества в жидкой и твёрдой фазах, необходимо соотношение для массового потока растворённого вещества из твёрдого тела в жидкость (J) и соотношение для равновесия, которые можно записать следующим образом:

$$J = k_f (C_p|_R - C_f)$$
(1.12)

$$C_s = f(C_p) \tag{1.13}$$

где k_f – коэффициент массопереноса растворённого вещества в жидкой плёнке, прилегающей к твёрдой частице, а $C_p|_R$ – концентрация растворённого вещества на поверхности частицы. Уравнение (1.13) представляет C_s как функцию C_P .

Таким образом, для моделирования и масштабирования процесса экстракции представляется перспективным использование таких пакетов программ как Aspen Plus, Unisim Design, Chemcad с использованием соответствующих уравнений кинетики и уравнения состояния.

1.5 Постановка задачи исследования

Цель диссертационной работы – развитие методов экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна с последующим получением гибридных аэрогелей и химических солнцезащитных фильтров. Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие научно-технические задачи, стратегия решения которых представлена на рисунке 1.8:

1. Исследование различных методов экстракции ценных компонентов из кокосового волокна, а именно: экстракция лигнина химическими методами; экстракция гемицеллюлозы из кокосового волокна гидротермальным методом; экстракция целлюлозы и лигнина гидротермальным методом в сочетании с этанолом и CO₂. Получение наноцеллюлозы. Проведение комплексных аналитических исследований, полученных образцов целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина.

2. Интенсификация процесса экстракции целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина кокосового волокна с использованием: ИЗ ультразвукового воздействия, введения сверхкритического СО₂, совмещения воздействия интенсивного перемешивания, высокого давления И температуры.

3. Исследование процессов получения гибридных аэрогелей на основе: а) диоксида кремния и лигносульфоната; б) хитозана и лигнина; в) альгината и лигнина; г) диоксида кремния и лигнина; д) диоксида кремния и наноцеллюлозы.

4. Разработка химических солнцезащитных фильтров с лигнином. Установление зависимости поглощения ультрафиолетового излучения солнцезащитных фильтров от концентрации лигнина.

5. Математическое моделирование и масштабирование процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

 Г. Экспериментальное исследование процесса экстракции лигнина из кокосового волокна химическими методами (5 методов химической экстракции) 1. Варьирование экстрагентов (этанол, толуол и 1,4-диоксан, гидроксид натрия) и осадителей (серная кислота, вода, диэтиловый эфир). 2. Механическая активация кокосового волокна (интенсивное перемешивание, обработка ультразвуком и нагрев) и варьирование способов сушки (тепловая, 	II. Экспериментальное исследование процесса гидротермального разделения кокосового волокна в том числе с использованием этанола и СК СО ₂ 1. Варьирование технологических параметров (температуры, количество оборотов мешалки, времени, гидромодуль вода: волокно, введение СК СО ₂) в процессе гидротермальной экстракции гемицелнолозы. 2. Гидрогермальная экстракция лигнина и целлюлозы с использованием этанола и СК СО ₂ . 3. Исследование процесса кислотного гидролиза для получения наноцелиюлозы из целлюлозы
сублимационная). 3. Исследование свойств полученных образцов лигнина.	4. Исследование свойств полученных образцов гемицеллюлозы, лигнина, целлюлозы, наноцеллюлозы.
III. Получение гибридных аэрогелей и	IV. Математическое моделирование и масштабирование
химических солнцезащитных фильтров на	процесса гидротермальной экстракции для
основе компонентов кокосового волокна	переработки кокосового волокна
(5 типов гибридных аэрогелей)	1. Определение основных химических реакций и
 Исследование процессов получения	 кинетических параметров модели. 2. Моделирование процесса гидротермального
гибридных аэрогелей с лигносульфонатом,	разделения биомассы с помощью программного пакета
лигнином. Исследование процессов получения	Unisim Design R500. 3. Масштабирование процесса и расчет материального
гибридных аэрогелей с наноцеллюлозой. Разработка химических солнцезащитных	баланса для пилотной установки с реактором объёмом
фильтров с лигнином.	30 л.

Рисунок 1.8 – Стратегия решения поставленных задач

Глава 2. Экспериментальные исследования процессов экстракции компонентов кокосового волокна¹

На этапе подготовки кокосовая койра сушилась на солнце; затем кокосовую койру разрезали на части размером 2x3 см и сушили при 105°С в течение 4 часов. Затем части высушенной кокосовой койры измельчали, просеивали через сито с размером ячеек 0.1 мм и получали обработанное кокосовое волокно. Процесс подготовки кокосового волокна описан на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схема подготовки материала

B ланной работе в качестве сырья ДЛЯ экстракции лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы использовалась кокосовая койра из Вьетнама. Экстракция компонентов кокосового волокна осуществлялось с использованием химических методов и гидротермальной обработки с системой сорастворителей. Процедура экстракции лигнина химическими методами была изменена по сравнению с процедурой, описанной в литературе [145-148].

¹ В данной главе используются материалы, опубликованные ранее в следующих работах: Нгуен В.З., Цыганков П. Ю., Меньшутина Н. В. Гибридные аэрогели на основе лигнина, полученного из растительного сырья //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – №. 4. – С. 75-83; Нгуен В.З., Цыганков П.Ю. Извлечение лигнина из растительного сырья // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, №11(273). – С. 92-94; Нгуен В.З., Цыганков П. Ю. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната с использованием сверхкритической сушки// Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина, Архангельск, 27–30 июня 2022 года. – 2022. – С. 166-170.; N. V. Duy, P. Y. Tsygankov, N. V. Menshutina. Facile Lignin Extraction and Application as Natural UV Blockers in Cosmetic Formulations // ChemEngineering. – 2024. – Vol. 8, No. 4. – P. 69. – DOI 10.3390/chemengineering8040069.

2.1 Экстракция компонентов кокосового волокна химическими методами

2.1.1 Этанольно-щелочная экстракция компонентов кокосового волокна при перемешивании

Общая схема процесса этанольно-щелочной экстракции компонентов кокосового волокна при перемешивании изображена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Схема разделения биомассы с использованием перемешивания в смеси этанола и гидроксида натрия

На первом этапе кокосовое волокно добавляют в растворитель (95% этанол). Соотношение кокосовое волокно:растворитель составляет 1:20. Смесь перемешивают с помощью магнитной мешалки при нагревании до 80°С в течение 4 часов. Затем к смеси добавляют NaOH в соотношении 1:4 по массе, и полученная смесь перемешивается в течение 2 ч при 80°С. Далее смесь охлаждают до комнатной температуры и фильтруют для сбора раствора, содержащего лигнин. После чего к данному раствору добавляют концентрированную серную кислоту до достижения pH=2, в результате чего происходит осаждение лигнина. Полученный лигнин трижды промывают водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых

примесей. Затем полученный лигнин (М1) высушивают в сушильном шкафу при 65°С в течение 8 часов.

2.1.2 Экстракция компонентов кокосового волокна с использованием ультразвуковой обработки в среде толуола и 1,4-диоксана

Общая схема процесса экстракции компонентов кокосового волокна с использованием ультразвуковой обработки в среде толуола и 1,4-диоксана описана на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Схема экстракции компонентов кокосового волокна с использованием ультразвуковой обработки в среде толуола и 1,4-диоксан

На первом этапе осуществляется экстракция липофильных компонентов кокосового волокна толуолом. Для этого кокосовое волокно погружают в толуол при соотношении кокосового волокна к толуолу 1:10 и выдерживают в течение четырех суток (96 ч), после чего фильтруют с использованием воронки Бюхнера. Затем полученный осадок добавляют к 95% раствору 1,4диоксана. Соотношение биомасса:1,4-диоксан составляет 1:15. Смесь помещают в ультразвуковую ванну, температура в которой поддерживается ниже 30°С. Общее время обработки ультразвуком составляет 7 часов, после чего смесь выдерживают еще двое суток. Затем смесь фильтруют для отделения осадка от фильтрата с использованием воронки Бюхнера. Концентрирование фильтрата осуществляют на ротационном испарителе IKA RV 8 (Германия) при 45°С до получения вязкой жидкости. Для осаждения лигнина к полученной вязкой жидкости добавляют дистиллированную воду в соотношении 1:10 по объему. Полученный лигнин трижды промывают водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Затем лигнин (M2) высушивают с использованием сублимационной сушки на установке CoolSafe 100-9 (Дания).

2.1.3 Экстракция компонентов кокосового волокна с использованием перемешивания в среде толуола и 1,4-диоксана

Общая схема процесса экстракции компонентов кокосового волокна с использованием перемешивания в среде толуола и 1,4-диоксана представлена на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Схема экстракции компонентов кокосового волокна с использованием

перемешивания в среде толуола и 1,4-диоксана

На первом этапе осуществляется экстракция липофильных компонентов толуолом. Для этого кокосовое волокно погружают в толуол при соотношении кокосового волокна к толуолу 1:10 и выдерживают в течение четырех суток (96 ч), после чего фильтруют с использованием воронки Бюхнера. Затем полученный осадок добавляют к 95% раствору 1,4-диоксана, при соотношении биомассы к 1,4-диоксану 1:15. Смесь непрерывно перемешивают при комнатной температуре в течение двух дней (48 ч). Затем смесь фильтруют для отделения осадка от фильтрата с использованием воронки Бюхнера. Концентрирование фильтрата осуществляют на ротационном испарителе при 45°С до получения вязкой жидкости. В дистиллированную воду в соотношении 1:10 по объему добавляют полученную вязкую жидкость для осаждения лигнина. Полученный лигнин трижды промывают водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. На заключительном этапе путем сублимационной сушки на установке CoolSafe 100-9 получают сухой лигнин (M3).

2.1.4 Экстракция компонентов кокосового волокна с использованием перемешивания в среде 1,4-диоксана

Общая схема процесса экстракция компонентов кокосового волокна с использованием перемешивания в среде 1,4-диоксана приведена на рисунке 2.5. В данном методе на первом этапе кокосовое волокно погружают в 95% раствор 1,4-диоксана при соотношении кокосовое волокно:1,4-диоксан – 1:15. Смесь непрерывно перемешивают при комнатной температуре в течение двух дней (48 ч). Затем смесь фильтруют для отделения осадка от фильтрата с использованием воронки Бюхнера. Далее осуществляют концентрирование фильтрата на ротационном испарителе при 45°C до формирования вязкой жидкости.



Рисунок 2.5 – Схема экстракция компонентов кокосового волокна с использованием перемешивания в среде 1,4-диоксана

Для осаждения лигнина полученную вязкую жидкость добавляют к дистиллированной воде в соотношении 1:10 по объему. Полученный лигнин трижды промывают водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Затем лигнин (M4) подвергается сублимационной сушке с использованием установки CoolSafe 100-9.

2.1.5 Экстракция компонентов кокосового волокна при перемешивании в среде 1,4-диоксана с предварительной обработкой в воде

Общая схема процесса экстракции компонентов кокосового волокна при перемешивании в среде 1,4-диоксана с предварительной обработкой в воде описана на рисунке 2.6.

Исходное кокосовое волокно смешивают с водой в массовом соотношении 1:20, полученную смесь нагревают до 100°С и непрерывно перемешивают с использованием магнитной мешалки в течение 4 часов. Затем осуществляется фильтрация для отделения твердого осадка. Полученный осадок добавляют в 95% раствор 1,4-диоксана. Соотношение кокосовое волокно:1,4-диоксан составляет 1:15. Смесь непрерывно перемешивают при

комнатной температуре в течение 48 часов. Затем смесь фильтруют через воронку Бюхнера для разделения на фильтрат и нерастворимый осадок. Фильтрат концентрируют на ротационном испарителе при температуре 45°C до получения вязкой жидкости. Для осаждения лигнина полученную вязкую жидкость смешивают с дистиллированной воде в объемном соотношении 1:10.



Рисунок 2.6 – Схема экстракции компонентов кокосового волокна при перемешивании в среде 1,4-диоксана с предварительной обработкой в воде

Далее осажденный лигнин трижды промывают водой с использованием центрифугирования для удаления водорастворимых компонентов. Далее лигнин растворяют в 95% этаноле при соотношении лигнин:этанол 1:10. Полученная смесь подвергается центрифугированию для отделения фильтрата от осадка. Фильтрат концентрируют на ротационном испарителе при 45°C до вязкого состояния, после чего лигнин повторно осаждают добавлением

дистиллированной воды в объемном соотношении 1:10. Осажденный лигнин трижды промывают диэтиловым эфиром с использованием центрифугирования для удаления примесей, которые растворяются в диэтиловом эфире. На заключительном этапе лигнин (М5) высушивается при комнатной температуре до постоянной массы.

2.1.6 Результаты экстракции компонентов кокосового волокна химическими методами

На рисунке 2.7 представлены данные о выходе лигнина при экстракции компонентов кокосового волокна различными химическими методами.



Рисунок 2.7 – Диаграмма эффективности экстракции лигнина из кокосового волокна различными химическими методами

Результаты показывают, что каждый метод экстракции обеспечивает разную эффективность извлечения лигнина: этанольно-щелочная экстракция при перемешивании (М1) обеспечивает самую высокую эффективность с наиболее высоким выходом, а экстракция с использованием перемешивания в среде толуола и 1,4-диоксана (М3) и экстракция с использованием перемешивания в среде 1,4-диоксана (М4) методы 3 и 4 – самую низкую. Изученные методы экстракции предполагают использование органических растворителей в сочетании с различными экспериментальными условиями, такими как щелочные катализаторы, перемешивание или ультразвук. Данные

показывают, что наличие щелочного катализатора значительно повышает эффективность отделения лигнина. Это связано с тем, что щелочная среда способствует гидролизу компонентов кокосового волокна, эффективно разрушая связи между лигнином, гемицеллюлозой и целлюлозой. Кроме того, ультразвуковая обработка значительно повышает эффективность экстракции по сравнению с обычным перемешиванием. Под действием ультразвука в структуре кокосового волокна возникают локальный нагрев и давление, что приводит к ее набуханию и облегчает проникновение растворителя внутрь материала.

ИК-Фурье спектроскопия представляет собой универсальный и быстрый метод идентификации функциональных групп, присутствующих в структуре лигнина. На рисунке 2.8 приведены ИК-спектры образцов лигнина М1-М5, полученных представленными выше методами. ИК-спектры поглощения были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.



Рисунок 2.8 – ИК- спектры образцов лигнина М1-М5, полученных химическими методами экстракции; М0 – образец сравнения, коммерческий лигнин (Sigma-Aldrich, CAS No.8068-

В ИК-спектрах лигнина присутствуют две важные полосы длин волн, которые считаются характерными колебательными областями структуры в молекуле лигнина [149]: (1) область 2750-3700 см⁻¹, относящаяся к -OH-группам (физически поглощенная вода или структурные гидроксильные группы) и метильным группам; (2) область 800-1800 см⁻¹, в основном связанная со структурными единицами п-гидроксифенила, гваяцила и сирингила.

Для образцов M2, M3, M4 наблюдается интенсивная полоса в области 1600-1720 см⁻¹, характерная для эфирных и карбонильных групп, связанных с звеньями. Валентные ароматическими колебания карбонильных И карбоксильных групп можно наблюдать при 1710 см⁻¹. Различные условия разделения, которые влияют на структуру полученного лигнина, проявляющуюся в области 1700-1720 см⁻¹. Зоны колебаний, соответствующие волновым числам 1325-1330 см⁻¹, характерны для сирингил- и гваяцилструктурных единиц; область 1266-1270 см⁻¹ и 1510 см⁻¹ соответствует разным колебаниям гваянцил- кольца, а область 1125-1128 см⁻¹ соответствует разным колебаниям сирингил- кольца. Полоса интенсивности при 834 см⁻¹ представляет собой флуктуацию структуры п-гидроксифенильных звеньев [150]. В таблице 2.1 описаны наиболее распространенные характеристические частоты поглощения лигнина в инфракрасном спектре.

Таблица 2.1 – Характеристические частоты лигнина в инфракрасной спектрометрии [149, 150]

Волновое (cM^{-1})	Назначение колебательного режима			
3400 - 3460	О-Н валентные колебания			
3000 - 2842	С-Н валентные колебания в метильных и метиленовых			
2000 2012	группах			
	С=О валентные колебания в несопряженных кетоновых,			
1738 - 1707	карбонильных и сложноэфирных группах; сопряженные			
	альдегиды и карбоновые кислоты			

Волновое	И				
число (см ⁻¹)	Назначение колеоательного режима				
	С=О валентные колебания в сопряженных п-замещенных				
1655 - 1605	арилкетонах; вибрация ароматического кольца и С=О				
	валентные колебания				
1515 - 1505	Вибрации ароматического кольца				
1420 1422	Вибрация ароматического кольца в сочетании с С-Н				
1430 - 1422	асимметричной деформацией метильных групп				
	О-Н валентные колебания в фенольной и С-Н маятниковое в				
1365 - 1325	метильных группах; вибрация сирингил- кольца и гваянцил-				
	кольца				
1270 1260	Вибрация гваянцил- кольца и С=О валентные колебания в				
1270 - 1200	лигнине				
1230 - 1211	С-С, С-О и С=О валентны колебания				
1140 - 1123	С-Н плоскостные колебания гваянцил- кольца				
	Вибрация ароматического кольца в плоскости С-Н; С=О				
1086 - 1035	валентные колебания; деформационные колебания С-О в				
	первичных спиртах				
858 - 853	Вибрация ароматического кольца вне плоскости С-Н				

Анализ ИК-спектра показал, что лигнин, полученный из кокосового волокна, характеризуется наличием функциональных групп, идентичных тем, которые наблюдаются в спектрах коммерческого лигнина. Незначительные различия в интенсивности пиков обусловлены природой лигнина как сложного природного полимера.

Химические методы экстракции лигнина имеют определённые недостатки: использование сильнощелочных или кислотных реагентов, которые разрушают естественную структуру лигнина; высокий расход химических веществ, что обуславливает негативное воздействие на окружающую среду; использование, например, ультразвуковой обработки усложняет выделение лигнина в его наиболее естественной форме и ограничивает возможность промышленного масштабирования.

В следующих разделах этого исследования предложен более экологичный процесс экстракции компонентов кокосового волокна.

Разработанная методика направлена на минимизацию экологического воздействия, сохранение естественной структуры ключевых компонентов кокосового волокна и обеспечение экономической целесообразности процесса.

2.2 Гидротермальная экстракция компонентов кокосового волокна

Схема процесса гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна представлена на рисунке 2.9. Основными продуктами гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна являются гемицеллюлоза, лигнин и целлюлоза.



Рисунок 2.9 – Общая схема процесса гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна

Принципиальная схема установки для проведения процесса гидротермальной обработки в присутствии СО₂ представлена на рисунке 2.10. Внешний вид установки с реактором показан на рисунке 2.11. Установка для проведения гидротермальной обработки представляет собой реактор периодического действия с мешалкой. Корпус и крышка реактора изготовлены из стали AISI 316Ti. Объём реактора составляет 300 мл, максимальная рабочая температура 500°C, максимальное рабочее давление 300 бар.



Рисунок 2.10 – Принципиальная схема установки для проведения процесса гидротермальной обработки в присутствии CO₂: 1 – сосуд с жидким CO₂ (60 атм); 2 – микронные фильтры; 3, 5, 7, 9, 12 – игольчатые вентили; 11 – предохранительный клапан; 4 – конденсатор; 6 – поршневой насос с пневмоприводном; 8 – термостат; 10 – реактор высокого давления объёмом 300 мл; 13 – регулятор скорости мешалки



Рисунок 2.11 – Внешний вид аппарата с гидротермальным реактором объемом 300 мл

Жидкий CO₂ вводится в реактор из сосуда (1) при температуре окружающей среды и давлении 60 атм. Чтобы гарантировать подачу диоксида углерода в жидком состоянии перед подачей в насос (6), он охлаждается в конденсаторе (4) до температуры ниже 5°С. Насос повышает давление в зависимости от поставленной задачи (до 400 атм). Затем CO₂ нагревается выше своей критической температуры (8) перед поступлением в реактор объемом 300 мл (10). Скорость перемешивания внутри реактора регулируется регулятором скорости (13). Система поддерживает требуемую температуру и давление, а предохранительный клапан (11) обеспечивает безопасную работу. По окончании процесса реактор охлаждается до 40°С, а давление постепенно снижается до 1 атм с помощью клапана (12), после чего реактор открывают.

Для количественного анализа лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы применяется метод УФ-спектроскопии. Оценка эффективности экстракции гемицеллюлозы с использованием метода УФ-спектроскопии является надежным методом, несмотря на возможное перекрытие полосы поглощения при длине волны около 280 нм, характерной для лигнина. Образцы лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы растворяют в соответствующих растворителях, после чего проводят измерения на спектрофотометре в УФ-видимой области в диапазоне длин волн от 190 до 500 нм [151-155].

Для построения калибровочных кривых, используемых для количественного определения гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, в данном исследовании образцы гемицеллюлозы были получены в соответствии с методикой, описанной в [156], а лигнин и целлюлоза приобретены из коммерческих источников. Гемицеллюлозу растворяли в дистиллированной воде [157], а растворы лигнина готовили в 0.1М NaOH. Раствор целлюлозы был получен путём смешивания 7%-ного по массе раствора NaOH с 12%-ным по массе водным раствором мочевины, предварительно охлаждённым до температуры ниже -10°C, а затем растворением целлюлозы при комнатной температуре [158].

На рисунке 2.12 представлены УФ-спектры лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы, экстрагированных из кокосового волокна. По приведенным УФ-спектрам видно, что лигнин и гемицеллюлоза имеют одинаковый пик поглощения при длине волны $\lambda = 280$ нм. Кроме того, лигнин также имеет максимальный пик поглощения при длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 218$ нм, в то время как гемицеллюлоза имеет максимальный пик поглощения при длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 202$ нм. Для целлюлозы существует только один максимальный пик поглощения при длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 236$ нм. Следовательно, для гемицеллюлозы длина волны $\lambda_{\text{макс}} = 202$ нм используется для построения стандартной кривой и количественного определения гемицеллюлозы в ходе эксперимента, в то время как для лигнина длина волны $\lambda_{\text{макс}} = 218$ нм.



Рисунок 2.12 – УФ-спектры лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы, выделенных из кокосового волокна

На рисунке 2.13 представлена калибровочная кривая гемицеллюлозы при длине волны λ_{макс} = 202 нм, построенная по экспериментальным данным.



Рисунок 2.13 – Калибровочная кривая гемицеллюлозы при длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 202$ нм

Для определения концентрации гемицеллюлозы при знании величины оптического поглощения *А* на длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 202$ нм используется уравнение (2.1).

$$C_{\text{гемицеллюлоза}} = \frac{(A - 0.0412)}{14.862} (\Gamma/\pi)$$
 (2.1)

Калибровочная кривая лигнина при длине волны λ_{макс} = 218 нм представлена на рисунке 2.14.



Рисунок 2.14 – Калибровочная кривая лигнина при длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 218$ нм

Для определения концентрации лигнина при знании величины оптического поглощения A на длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 202$ нм используется уравнение (2.2).

$$C_{\rm лигнина} = \frac{(A - 0.0938)}{27.766} (\Gamma/\pi)$$
 (2.2)

Выход (% по массе) лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы, полученных при экстракции компонентов кокосового волокна, рассчитывался по формуле (2.3):

Выход (%) =
$$\frac{m_i}{a_i \times m_0} \times 100$$
, (2.3)

где m_i — масса полученного компонента, a_i — процентное содержание каждого компонента в кокосовом волокне, а m_0 — масса исходного кокосового волокна.

В данном исследовании процентное содержание каждого компонента a_i в кокосовом волокне следующее: целлюлоза (43%), гемицеллюлоза (16%), лигнин (35%), танин (2.1%), зола и влага (2.9%).

2.2.1 Гидротермальная обработка для экстракции гемицеллюлозы

Гемицеллюлоза является компонентом, который легче всего отделить гидротермальным методом по сравнению с лигнином и целлюлозой [156]. Схема процесса экстракции гемицеллюлозы гидротермальным методом описана на рисунке 2.15.



Рисунок 2.15 – Схема процесса экстракции гемицеллюлозы гидротермальным методом

В реактор объёмом 300 мл загружают 5 г образца кокосового волокна. В процессе гидротермальной обработки смесь непрерывно перемешивается, пока реактор нагревается до целевой температуры. После завершения реакции раствор охлаждают до 40°С и извлекают из реактора. Далее к смеси добавляют этанол так, чтобы его объёмное содержание составляло 70%. Осаждение продукта происходит при комнатной температуре в течение 24 часов. Осажденную гемицеллюлозу отделяют от этанольного раствора с помощью центрифугирования при 4700 об/мин в течение 5 минут. Осадок промывают 80%-ным (по объему) этанолом до тех пор, пока надосадочная жидкость не станет прозрачной и бесцветной, после чего проводят промывку 100%-ным (по объему) этанолом. В завершение продукт высушивают путем сублимационной сушки.

В гидротермальном процессе температура является наиболее важным фактором, влияющим на процесс экстракции гемицеллюлозы. Для изучения этого влияния было проведено исследование, в котором температура варьировалась, а остальные параметры процесса, приведенные в таблице 2.2, поддерживались постоянными. Результаты исследования приведены на рисунке 2.16.

Таблица 2.2 – Параметры процесса гидротермальной обработки при исследовании влияния температуры на выход гемицеллюлозы

Температура реакции	Давление пара	Скорость перемешивания	Время процесса	Масса кокосового волокна	Объем воды	Размер частиц кокосового волокна
-	1.2-30 бар	200 об/мин	15 мин	5 г	100 мл	0.1 мм



Рисунок 2.16 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от температуры реакции

Из рисунка 2.16 видно, что при повышении температуры реакции эффективность экстракции гемицеллюлозы возрастает, и наиболее высокий выход достигается при температуре реакции 130°С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению выхода. Это можно объяснить тем, что при температуре выше 150°С гемицеллюлоза подвергается гидролизу с образованием ксилозы, фурфурола и муравьиной кислоты, что снижает ее выход.

Было проведено исследование влияния скорости перемешивания на эффективность экстракции гемицеллюлозы. Эксперименты проводились при различных скоростях перемешивания, остальные условия, перечисленные в таблице 2.3, были фиксированными.

Таблица 2.3 – Параметры процесса гидротермальной обработки при исследовании влияния скорости перемешивания на выход гемицеллюлозы

Температура реакции	Давление пара	Скорость перемешивания	Время процесса	Масса кокосового волокна	Объем воды	Размер частиц кокосового волокна
130°C	3 бар	-	15 мин	5 г	100 мл	0.1 мм

Результаты исследования представлены на рисунке 2.17.



Рисунок 2.17 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от скорости перемешивания

Из рисунка 2.17 видно, что по мере увеличения скорости перемешивания эффективность экстракции гемицеллюлозы увеличивается, а наиболее высокий выход достигается при 200 об/мин. При дальнейшем увеличении скорости перемешивания эффективность экстракции гемицеллюлозы существенно не увеличивается. Важно учесть, что увеличение скорости перемешивания повышает энергопотребляемость процесса.

Было проведено исследование влияния размера частиц измельченного кокосового волокна. Эксперименты проводились с различными размерами измельченной биомассы, остальные условия, указанные в таблице 2.4, были фиксированными. Результаты исследования приведены на рисунке 2.18.

Таблица 2.4 – Параметры процесса гидротермальной обработки при исследовании влияния размера частиц кокосового волокна на выход гемицеллюлозы

Температура реакции	Давление пара	Скорость перемешивания	Время процесса	Масса кокосового волокна	Объем воды	Размер частиц кокосового волокна
130°C	3 бар	200 об/мин	15 мин	5 г	100 мл	-



Рисунок 2.18 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от размера частиц кокосового волокна

На рисунке 2.18 показано, что с уменьшением размера частиц эффективность кокосового волокна экстракции гемицеллюлозы увеличивается. Наиболее высокий выход достигается, когда размер частиц биомассы составляет 0.1 мм. Это связано с тем, что по мере того, как размер кокосового волокна уменьшается, площадь частиц контакта между поверхностью твердых частиц и растворителем увеличивается.

Исследовалось влияние времени реакции на эффективность экстракции гемицеллюлозы. Эксперименты проводились с разным временем реакции, остальные условия, указанные в таблице 2.5, были фиксированными.

Таблица 2.5 – Параметры процесса гидротермальной обработки при исследовании влияния времени реакции на выход гемицеллюлозы

Температура реакции	Давление пара	Скорость перемешивания	Время процесса	Масса кокосового волокна	Объем воды	Размер частиц кокосового волокна
130°C	3 бар	200 об/мин	-	5 г	100 мл	0.1 мм

Результаты исследования представлены на рисунке 2.19. Из полученных данных видно, что по мере увеличения времени реакции эффективность

экстракции гемицеллюлозы увеличивается. Наиболее высокий выход гемицеллюлозы достигается при времени реакции 15 минут. При увеличении времени реакции эффективность экстракции гемицеллюлозы существенно не увеличится. Важно учесть, что увеличение времени проведения реакции повышает энергопотребляемость процесса.



Рисунок 2.19 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от времени реакции

Было изучено влияние соотношения воды и кокосового волокна на выход гемицеллюлозы. Эксперименты проводились с различными соотношениями воды и биомассы, остальные условия, указанные в таблице 2.6, были фиксированными.

Таблица 2.6 – Параметры процесса гидротермальной обработки при исследовании влияния соотношения воды и кокосового волокна на выход гемицеллюлозы

Темпера- тура реакции	Давление пара	Скорость переме- шивания	Время процесса	Масса кокосового волокна	Объем воды	Размер частиц кокосового волокна
130°C	3 бар	200 об/мин	15 мин	5 г	-	0.1 мм

Результаты исследования представлены на рисунке 2.18. Из рисунка 2.18 видно, что при увеличении соотношения объема воды к кокосовому волокну эффективность экстракции гемицеллюлозы увеличивается. Наиболее высокий
выход гемицеллюлозы достигается при соотношении воды к кокосовому волокну 20:1. При увеличении объема воды эффективность экстракции гемицеллюлозы увеличится, но незначительно. Кроме того, увеличение соотношения объема воды к массе кокосового волокна повышает ресурсопотребляемость процесса.



Рисунок 2.20 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от соотношения воды к массе кокосового волокна

Таким образом, по результатам приведённых экспериментов были выбраны параметры проведения процесса гидротермальной обработки (таблица 2.7), обеспечивающие наиболее высокий выход гемицеллюлозы в рамках данного исследования.

Таблица 2.7 – Параметры процесса гидротермальной обработки,

обеспечивающие максимальный выход гемицеллюлозы

Температура реакции	Давление пара	Скорость перемешивания	Время процесса	Размер частиц кокосового волокна	Соотношение кокосового волокна и воды
130°C	3 бар	200 об/мин	15 мин	0.1 мм	1:20

Выход гемицеллюлозы при данных параметрах составляет около 68%.

2.2.2 Интенсификация процесса гидротермальной обработки для экстракции гемицеллюлозы

Для интенсификации процесса экстракции гемицеллюлозы гидротермальным методом используется сверхкритический CO₂ в качестве сорастворителя. Схема процесса приведена на рисунке 2.21.



Рисунок 2.21 – Схема процесса экстракции гемицеллюлозы гидротермальным методом в присутствии сверхкритического CO₂

В реактор объёмом 300 мл загружают 5 г образца кокосового волокна. В процессе гидротермальной обработки смесь непрерывно перемешивается, пока реактор нагревается до целевой температуры. После достижения требуемой температуры в систему подают CO₂, контролируя давление в соответствии с условиями эксперимента. Давление устанавливают на уровне 120 бар. После завершения реакции раствор охлаждают до 40°C и извлекают из реактора. Далее к смеси добавляют этанол так, чтобы его объёмное содержание составляло 70%. Осаждение продукта происходит при комнатной температуре в течение 12 часов. Осажденную гемицеллюлозу отделяют от этанольного раствора с помощью центрифугирования при 4700 об/мин в

течение 5 минут. Осадок промывают 80%-ным (по объему) этанолом до тех пор, пока надосадочная жидкость не станет прозрачной и бесцветной, после чего проводят промывку 100%-ным (по объему) этанолом. В завершение продукт высушивают путем сублимационной сушки.

На рисунке 2.22 представлены фото осажденной в этаноле гемицеллюлозы и внешнего вида гемицеллюлозы, полученной после сублимационной сушки.



Рисунок 2.22 – Образец гемицеллюлозы, осажденный в этаноле (а) и после его высушивания (б)

В работе было исследовано влияние температуры реакции на эффективность экстракции гемицеллюлозы гидротермальной обработкой в присутствии сверхкритического CO₂. Эксперименты проводились при различных температурах реакции, остальные условия, указанные в таблице 2.8, были фиксированными.

Таблица 2.8 – Параметры процесса гидротермальной обработки в присутствии сверхкритического CO₂ при исследовании влияния температуры реакции на выход гемицеллюлозы

				Размер	Соотношение
Температура	Давление	Скорость	Время	частиц	кокосового
реакции		перемешивания	процесса	кокосового	волокна и
				волокна	воды
-	120 бар	200 об/мин	15 мин	0.1 мм	1:20

Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.23. Из полученных данных видно, что в условиях реакции в присутствии сверхкритического CO₂ по мере увеличения температуры реакции эффективность экстракции гемицеллюлозы увеличивается. Наиболее высокий выход достигается при 120°C. При увеличении температуры выше 130 °C эффективность экстракции постепенно снижается. Это объясняется тем, что при высоких температурах структура гемицеллюлозы частично разрушается. Кроме того, при высоких температурах падает растворимость сверхкритического CO₂ в воде.



Рисунок 2.23 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от температуры реакции в присутствии сверхкритического CO₂

Из рисунка 2.24 видно, что в том же температурном диапазоне присутствие сверхкритического CO_2 значительно увеличивает эффективность экстракции гемицеллюлозы. Это может быть связано с особыми свойствами сверхкритического CO_2 , он обладает вязкостью, как у жидкости, а коэффициентом диффузии, как у газа, что помогает растворителю хорошо диффундировать в структуру кокосового волокна, разрывая связь между гемицеллюлозой и другими компонентами. Кроме того, реакция между CO_2 и водой приводит к образованию угольной кислоты и слабой кислой среды. Это способствует более интенсивному гидролизу гемицеллюлозы, что согласуется с опубликованными данными [32].



Рисунок 2.24 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от температуры реакции в присутствии и без сверхкритического CO₂

На рисунке 2.25 показана эффективность экстракции гемицеллюлозы с использованием воды в качестве растворителя в присутствии и отсутствии сверхкритического CO₂.



Рисунок 2.25 – Эффективность экстракции гемицеллюлозы без (А) и в присутствии (Б) сверхкритического CO₂

Таким образом, проведение гидротермальной обработки кокосового волокна с использованием сверхкритического CO₂ при температуре 120°C и давлении 120 бар в течение 15 минут обеспечило экстракцию гемицеллюлозы с выходом 80%.

Ha рисунке 2.26 представлен ИК-спектр гемицеллюлозы, экстрагированной из кокосового гидротермальной волокна методом обработки в присутствии сверхкритического CO₂. Поглощение при 3421 см⁻¹ объясняется растяжением – ОН групп. Вибрация растяжения С–Н даёт сигнал на частоте 2920 см⁻¹. Два пика поглощения при 1745 и 1247 см⁻¹ соответствуют ацетильным группам, присоединённым к гемицеллюлозе. Поглощение при 1620 см⁻¹ в основном связано с поглощением воды, о чём сообщается во многих литературных статьях о гемицеллюлозе. Более слабое поглощение при 1515 см⁻¹ в гемицеллюлозе обусловлено колебаниями ароматических групп лигнина. Это указывает на то, что в полученной гемицеллюлозе присутствует некоторое количество лигнина.



Рисунок 2.26 – ИК-спектр гемицеллюлозы, выделенной из кокосового волокна методом гидротермальной обработки в присутствии сверхкритического CO₂

Полосы поглощения при 1440 см⁻¹, 1420 см⁻¹, 1375 см⁻¹, 1326 см⁻¹, 1247 см⁻¹, 1147 см⁻¹, 1100 см⁻¹, 1045 см⁻¹, 1025 см⁻¹, 985 см⁻¹ и 898 см⁻¹ связаны с гемицеллюлозой. Хорошо известно, что полосы поглощения в диапазоне от 1800 см⁻¹ до 800 см⁻¹ могут давать информацию о некоторых типах полисахаридов. Характерное волновое число 1043 см⁻¹, которое соответствует растяжению связей С-О и С-С, а также гликозидным связям (С-О-С) в гемицеллюлозах, типичную абсорбцию указывает на ксиланов В ИК-Фурье изолированных гемицеллюлозах. Спектральные данные

спектроскопии гемицеллюлозы, полученные в ходе этого исследования, согласуются с данными, приведёнными в научной литературе [159].

Химическая структура полученной гемицеллюлозы и связанных с ней функциональных групп была изучена методом спектроскопии ¹Н ЯМР с использованием ЯМР-спектрометра СХР 200 (Bruker, Германия) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Полученный ¹Н ЯМРспектр гемицеллюлозы представлен на рисунке 2.27.



Рисунок 2.27 – ¹Н ЯМР-спектр гемицеллюлозы, полученной из кокосового волокна методом гидротермальной обработки в присутствии сверхкритического CO₂

Сигналы в диапазоне 3.1-5.4 м.д. вызваны протонами остатков арабинозы и ксилозы, за исключением сильного сигнала в диапазоне 4.7 м.д., который является сигналом HOD от растворителя (D₂O) [159]. Резонанс в диапазоне 1.22 м.д. вызван метильными протонами этанола, оставшимися после осаждения гемицеллюлозы этанолом. Другой резонанс на частоте 1.82 м.д. обусловлен метильными протонами ацетильных групп в гемицеллюлозе. Химические сдвиги в 3.2-4.3 м.д. приходятся на протоны ангидроглюкозных звеньев гемицеллюлозы. Соответствующие сигналы наблюдались в двух областях: в области аномерных протонов (4.3 м.д. для аномеров β и 4.9 м.д. для аномеров α) и в области кольцевых протонов (3.0-4.5 м.д.). Сигналы в 5.0-5.3 диапазоне протонов C-1 М.Д. для остатков $^{1}\mathrm{H}$ ЯМР 4-О-метил-D-глюкуроновой кислоты. Данные спектра гемицеллюлозы, полученные в этом исследовании, согласуются с данными, опубликованными в научной литературе [159].

Термические свойства гемицеллюлозы были исследованы с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) в диапазоне температур от 30°C до 700°C. Результаты показаны на рисунке 2.28.



Рисунок 2.28 – Кривые ТГА и ДТГ гемицеллюлозы, выделенной из кокосового волокна методом гидротермальной обработки в присутствии сверхкритического CO₂

Пиролиз гемицеллюлозы можно разделить на три этапа. Первый этап – потеря веса при температуре до 170°С, которая, как считается, связана с испарением влаги из образца и некоторых других летучих веществ, которые могут быть продуктами неполного разложения гемицеллюлозы. Поскольку гемицеллюлоза состоит из различных сахаридов (ксилозы, маннозы, глюкозы, галактозы и т. д.) и представляет собой случайную аморфную структуру с множеством ответвлений, её легко отделить от основного стержня и разложить на летучие вещества (CO, CO₂, некоторые углеводороды и т. д.) при низкой температуре [160]. Второй этап – в диапазоне 180-320°С, в основном из-за потери веса в результате пиролиза и деполимеризации гемицеллюлозы. На этом этапе на графике скорости потери веса наблюдаются два пика. Пик 242°C при соответствует деполимеризации гликозидных связей гемицеллюлозы, а пик при 282°С соответствует процессу ароматизации и деполимеризации моносахаридных компонентов. На графике видно, что наибольшая скорость потери веса наблюдалась в диапазоне от 220°С до 370°С. На третьем этапе, после 500°С, вес стабилизируется. Этот этап обычно называют этапом карбонизации [161].

Таким образом, эффективность экстракции гемицеллюлозы в присутствии сверхкритического CO₂ по предложенной методике достигает 80%.

2.2.3 Экстракция лигнина с использованием этанола и сверхкритического СО2

Процесс экстракции лигнина гидротермальным с методом использованием этанола и сверхкритического СО₂ в качестве сорастворителя описан на рисунке 2.29. Остаток после экстракции гемицеллюлозы массой 5 г помещается в реактор объёмом 300 мл, содержащий определённое количество этанола (95%) в соответствии с условиями эксперимента. Во время процесса смесь непрерывно перемешивается, пока реактор нагревают до заданной температуры. После достижения требуемой температуры в систему подают CO₂, контролируя давление в соответствии с условиями эксперимента. Давление устанавливают на уровне 120 бар. После завершения реакции смесь охлаждают до 40°C и извлекают из реактора. Фильтрат выпаривают на роторном испарителе при температуре 40°C ДО получения вязкой консистенции. Для осаждения лигнина вязкую жидкость добавляют в дистиллированную воду в соотношении 1:10 по объёму. Полученный лигнин трижды промывают водой с использованием центрифуги для удаления водорастворимых примесей. Высушивание лигнина проводят методом сублимационной сушки.



Рисунок 2.29 – Схема процесса гидротермальной экстракции лигнина с использованием этанола и сверхкритического CO₂

Образец лигнина, полученный после процесса экстракции, показан на рисунке 2.30.



Рисунок 2.30 – Изображения лигнина: (a) – осажденного в воде, (б) – после сушки

Было изучено влияние температуры на гидротермальную экстракцию лигнина с использованием этанола и сверхкритического CO₂ в качестве сорастворителей. Эксперименты проводились при различных температурах реакции, остальные условия, указанные в таблице 2.9, были фиксированными.

Таблица 2.9 – Параметры процесса гидротермальной экстракции лигнина с использованием этанола и сверхкритичского CO₂ в качестве сорастворителей при исследовании влияния температуры реакции

Температура реакции	Давление	Скорость перемешивания	Время процесса	Размер кокосового волокна	Соотношение кокосового волокна и воды
-	120 бар	200 об/мин	15 мин	0.1 мм	1:20

Результаты исследования представлены на рисунке 2.31.



Рисунок 2.31 – Зависимость эффективности экстракции лигнина от температуры реакции

Из рисунка 2.31 видно, что эффективность экстракции лигнина увеличивается с ростом температуры реакции, а наиболее высокий выход достигается при температуре реакции 110°С. При температуре процесса выше 120°С эффективность экстракции лигнина постепенно снижается. Это объясняется тем, что при высоких температурах структура лигнина частично разрушается. Кроме того, при увеличении температуры снижается растворимость сверхкритического СО₂ в воде. Параметры процесса

гидротермальной экстракции лигнина, обеспечивающие наиболее высокий выход, приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Параметры экстракции лигнина с использованием этанола и сверхкритического CO₂ в качестве сорастворителей

Температура реакции	Давление	Скорость перемешивания	Время процесса	Размер частиц кокосового волокна	Соотношение кокосового волокна и этанола
110°C	120 бар	200 об/мин	15 мин	0.1 мм	1:20

Эффективность экстракции лигнина сравнивалась в двух экспериментальных случаях: с использованием только этанола в качестве растворителя и с использованием этанола и CO₂. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.32.



Рисунок 2.32 – Эффективность экстракции лигнина с использованием этанола и сверхкритического CO₂ (A) и без него (Б)

Из рисунка 2.32 видно, что при тех же условиях работы реактора наличие сверхкритического CO₂ способствует увеличению эффективности экстракции лигнина. Это может быть связано с особыми свойствами сверхкритического CO₂, которые помогают этанолу хорошо диффундировать

в структуру кокосового волокна, разрывая связь между лигнином и другими компонентами. Присутствие сорастворителей в реакционной среде также усиливает потенциал сверхкритического диоксида углерода. Они играют ключевую роль в повышении сольватационных способностей и полярности. Кроме того, сложная физическая структура кокосового волокна изменяется при обработке растворителями при высоком давлении и температуре. Это вызывает расширение волокнистых микропор и увеличивает пористость волокон, тем самым обеспечивая лучшее проникновение растворителя в структуру кокосового волокна, что также согласуется с опубликованными данными [32].

Процесс гидротермальной экстракции лигнина с использованием этанола и сверхкритического CO₂ в качестве сорастворителей проводился при температуре 110°C и давлении 120 бар в течение 15 минут, выход лигнина составил 65%.

На рисунке 2.33 представлены УФ-спектры полученного лигнина и коммерческого лигнина (Sigma Aldrich). УФ-спектры измерялись на длинах волн от 190 до 500 нм. Лигнин, выделенный из кокосового волокна, имеет характерные пики поглощения, аналогичные коммерческому лигнину, при длинах волн $\lambda = 218$ нм и $\lambda = 280-290$ нм.



Рисунок 2.33 – УФ-спектры лигнина полученного гидротермальной методом в сочетании с сорастворителем «ГТРС-метод» и коммерческого лигнина (Sigma Aldrich)

На рисунке 2.34 представлены ИК-спектры полученного лигнина и коммерческого лигнина (Sigma Aldrich).



Рисунок 2.34 – ИК-спектры лигнина полученного гидротермальным методом в сочетании с сорастворителем «ГТРС-метод» и коммерческого лигнина (Sigma Aldrich)

На рисунке 2.34 видно, что лигнин, полученный из кокосового волокна гидротермальной экстракции с методом использованием этанола И сверхкритического СО₂ в качестве сорастворителей, даёт ИК-спектр с характерными пиками, аналогичными пикам коммерческого лигнина. Однако при волновом числе 1715 см⁻¹, соответствующем колебанию карбонильной группы (С=О), у лигнина, полученного в ходе этого исследования, наблюдается отчётливый пик, в то время как у коммерческого лигнина он проявляется только в виде плеча спектра. Это различие возникает из-за того, что коммерческий лигнин извлекается щелочным методом, который разрушает его естественную структуру.

Химическая структура полученного лигнина и связанных с ним функциональных групп была дополнительно охарактеризована с помощью спектроскопии ¹Н ЯМР, как показано на рисунке 2.35.



Рисунок 2.35 – ¹Н ЯМР-спектры экстрагированного лигнина

Пики в диапазоне от 0.8 до 2.0 м.д. соответствовали алифатическим углеводородам, в основном состоящим из первичных, вторичных и третичных алкильных групп. Пики в диапазоне от 1.4 до 2.2 м.д. соответствуют протонам алифатических ацетатов, а сигналы в диапазоне от 2.2 до 2.5 м.д. соответствуют протонам ароматических ацетатов. Протонные сигналы метоксигруппы, которые связаны с соотношением единиц G и S, наблюдаются в пиках от 3.1 до 4.0 м.д. Сигнал в районе 4.7 м.д. может быть признаком наличия воды (в растворителе D₂O или в образце). Пики, соответствующие наличию ароматических протонов в лигнине, появляются в диапазоне от 6.5 8.5 ЛО М.Д. Сигналы, соответствующие ароматическим протонам в сирингильном (S) пропане, появляются в диапазоне от 6.1 до 6.7 м.д. Сигналы спектрального резонанса, наблюдаемые в диапазоне от 6.5 до 7.5 м.д., могут быть отнесены к ароматическим протонам, включающим гваяциловый, сирингиловый и п-гидроксифениловый компоненты [162, 163]. В целом, большинство функциональных групп, характерных для структуры лигнина, сохранились и были обнаружены в полученном продукте. Это свидетельствует о том, что процесс экстракции не привёл к значительным изменениям исходной структуры лигнина, позволив сохранить основные функциональные группы.

Термические свойства полученного лигнина были проанализированы с помощью термогравиметрического (ТГА) анализа. На рисунке 2.36 показана потеря массы лигнина в зависимости от температуры термической деструкции (ТГ) и соответствующая кривая скорости потери массы (ДТГ).



Рисунок 2.36 – Кривые ТГА и ДТГ лигнина, экстрагированного гидротермальным методом в сочетании с сорастворителем

На термогравиметрических кривых образца лигнина наблюдаются три различных этапа деструкции. На этом первом этапе, при температуре около 50-130°C, в основном происходит потеря веса из-за испарения воды и других летучих компонентов (угарного газа, углекислого газа), вызванная разрывом боковых цепей в молекуле лигнина [162]. Вторая стадия пиролиза, при температуре от 140°C до 400°C, характеризовалась разложением лигнина на некоторые продукты распада и удалением углеводов из лигнина при

температуре 164°С. Пик этой стадии приходился на температуру около 286°С. Потери на этой стадии были вызваны ароматическим разложением фенольных соединений. За термической деградацией лигнина следуют процессы конденсации, приводящие к образованию ненасыщенных связей С=С в диапазоне температур от 160°С до 270°С. Затем при 230°С и 260°С с деградацией пропеновых боковых цепей лигнина обычно образуются побочные продукты – виниловый гваякол, этиловый и метиловый спирты. При температурах ниже 310°C связи арилэфиров, как правило, разрываются из-за низкой термической стабильности [163]. На этом этапе в основном разрушается структура лигнина. На третьей стадии пиролиза температура превышает 500°C. На этом этапе ароматические структуры в молекулах лигнина перестраиваются и конденсируются, выделяя летучие продукты и углерод. Лигнин состоит ИЗ ароматических колец с различными ответвлениями. Активность химических связей в лигнине чрезвычайно высока, что приводит к разложению лигнина в широком диапазоне температур (100-900°C) [160].

Таким образом, эффективность экстракции лигнина с использованием этанола и сверхкритического CO₂ составляет 65%.

2.2.4 Восстановление целлюлозы путем отбеливания. Получение наноцеллюлозы кислотным гидролизом.

После экстракции гемицеллюлозы и лигнина полученный твердый остаток подвергается процессу отбеливания для восстановления целлюлозы. Схема процесса отбеливания представлена на рисунке 2.37. Химические вещества, используемые в процессе отбеливания целлюлозы, включают раствор NaClO₂ (25%), концентрированный раствор соляной кислоты, раствор перекиси водорода (3%) и воду. После отбеливания выход целлюлозы из кокосового волокна составляет 90%.



Рисунок 2.37 – Схема процесса отбеливания целлюлозы

На рисунке 2.38 представлены фото целлюлозы до и после процесса отбеливания.



Рисунок 2.38 – Образцы целлюлозы до (а) и после (б) отбеливания

90

На рисунке 2.39 представлены ИК-спектры полученной и коммерческой целлюлозы. Данные спектры демонстрируют, что для целлюлозы, полученной из кокосового волокна, характерны те же пики, что и для коммерческой целлюлозы.



Рисунок 2.39 – ИК-спектры целлюлозы, полученной из кокосового волокна, и коммерческой целлюлозы

На рисунке 2.39 видно, что более широкие и интенсивные полосы поглощения наблюдаются в области 3370 см⁻¹, что соответствует пику растяжения О–Н в целлюлозе. Пик растяжения С–Н наблюдается в области 2900 см⁻¹. Пик поглощения при 1644 см⁻¹ – это пик растяжения, вызванного –ОН, который является пиком поглощения сигнала молекул воды в целлюлозе. Полосы поглощения в области 1427 см⁻¹, 1382 см⁻¹, 1315 см⁻¹, 1114 см⁻¹, 1060 см⁻¹ и 1029 см⁻¹ соответствуют ножничным, растягивающим и изгибающим колебаниям связей –СН₂, –СН, –ОН и С–О в целлюлозе. Кристаллическая структура целлюлозы также проявляется в пике на частоте около 1420 см⁻¹, в то время как аморфная область находится на частоте около 890 см⁻¹ [164, 165].

Целлюлоза, полученная из кокосового волокна, подвергалась процессу кислотного гидролиза для получения наноцеллюлозы. Общая схема процесса представлена на рисунке 2.40.



Рисунок 2.40 – Схема процесса получения наноцеллюлозы кислотным гидролизом

Целлюлозу добавляют к раствору кислоты H_2SO_4 (64 масс.%) в соотношении 1:20 (масс./об.). Полученную смесь перемешивают при 200 об/мин в течение 1 часа при температуре 50°С. По завершении реакции полученную смесь охлаждают до 25°С и обрабатывают ультразвуком (500 Вт) в течение 30 минут. Затем смесь центрифугируют и промывают водным раствором ацетона (15 об.%) до достижения pH=7. Полученную суспензию добавляют к 7 масс.% раствору NaOH в C₂H₅OH в соотношении 1:1. Смесь перемешивают со скоростью 100-200 об/мин в течение 24 часов для удаления примесей. Затем смесь центрифугируют и промывают дистиллированной

водой до достижения pH=7. Полученную суспензию наноцеллюлозы в воде используют в дальнейшем для получения гибридного аэрогеля (раздел 3.6).

На рисунке 2.41 представлено распределение частиц наноцеллюлозы по размерам. Данные были получены с использованием лазерного измерителя размера частиц с внешним зондом NanotracUltra 253 (Microtrac Inc., США) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.



Рисунок 2.41 – Распределение частиц наноцеллюлозы по размерам

Размеры частиц наноцеллюлозы, полученной из кокосового волокна кислотным гидролизом, лежат в диапазоне 30-50 нм (частицы наноцеллюлозы диспергированы в воде).

На рисунке 2.42 представлены ИК-спектры полученной наноцеллюлозы и коммерческой микрокристаллической целлюлозы, демонстрирующие совпадение пиков. Это указывает на то, что наноцеллюлоза не содержит других примесей.



Рисунок 2.42 – ИК-спектры наноцеллюлозы и коммерческой микрокристаллической целлюлозы

ИК-спектры гемицеллюлозы, лигнина и целлюлозы полученные после разделения кокосового волокна показаны на рисунке 2.43.



Рисунок 2.43 – ИК-спектры гемицеллюлозы, лигнина и целлюлозы, полученных из кокосового волокна

В спектре кокосового волокна есть несколько пиков, которых нет в спектре целлюлозы, так как пики находятся в области 1738 см⁻¹, 1252 см⁻¹ и 1511 см⁻¹. Но они присутствуют в ИК-спектрах гемицеллюлозы и лигнина. Растягивающее колебание С=О карбоксильных групп гемицеллюлозы и лигнина составляет около 1738 см⁻¹. Пик поглощения при 1252 см⁻¹ обусловлен растягивающим колебанием С–О арильной группы в лигнине. Пик при 1511 см⁻¹ обусловлен растягивающим колебанием колебанием С=С ароматического кольца в лигнине [166].

Выводы по главе 2

В данной главе рассматривается экстракция лигнина из кокосового волокна с помощью химических методов с использованием органических растворителей. Процесс включает в себя использование таких растворителей, как этанол (C_2H_5OH) и 1,4-диоксан, в сочетании с катализатором NaOH, а также перемешивание, ультразвук и нагревание. Полученный лигнин был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии, ¹Н ЯМРспектроскопии и термогравиметрического анализа (ТГА). Было выявлено, что лигнин, полученный с помощью этанола и щелочного катализатора, имеет более тёмный цвет по сравнению с лигнином, полученным другими методами на основе органических растворителей.

Кроме того, в данной главе описаны разработка и исследование нового подхода для разделения кокосового волокна на компоненты гидротермальным методом с использованием сорастворителей. Результаты продемонстрировали эффективность этого метода в разделении ценных компонентов кокосового волокна, таких как гемицеллюлоза, лигнин и целлюлоза. Предложенный метод вызывает значительный интерес благодаря экологичности, высокой эффективности и потенциалу для применения в промышленных масштабах. Эффективность экстракции лигнина с использованием данного подхода оказалась почти в два раза выше по сравнению с традиционными методами экстракции органическими растворителями (65% против 34%). Улучшение показателей обусловлено совокупным воздействием гидротермального процесса и повышенной растворимостью биомассы в гетерогенной системе вода-сверхкритический CO₂. Структурные характеристики выделенных гемицеллюлозы, лигнина и целлюлозы были проанализированы и сопоставлены с литературными данными и коммерческими образцами для оценки их качества. Результаты показывают, что полученные компоненты имеют структурное сходство с компонентами, описанными в научной литературе.

Глава 3. Экспериментальное исследование процессов получения гибридных аэрогелей с компонентами кокосового волокна¹

3.1 Используемое сверхкритическое оборудование

В данной работе для проведения сверхкритической сушки использовалось оборудование высокого давления с аппаратом объемом 250 мл. Технологическая схема установки сверхкритической сушки показана на рисунке 3.1, а на рисунке 3.2 показан внешний вид 250-миллилитрового аппарата.



Рисунок 3.1 – Установка для проведения процесса сверхкритической сушки: 1 - баллон диоксида углерода (60 бар); 2 - конденсатор; 3 - насос; 4 - теплообменник; 5 - аппарат высокого давления объемом 250 мл; 6 - нагревательный элемент; 7 - сборник растворителя с охлаждающей рубашкой; 8 - программируемый логический контроллер (PLC);
9 - персональный компьютер (PC); TC3 - регулятор температуры; FT1 - кориолисовый расходомер; TE2, TE4 - преобразователи термоэлектрические; PT5 - датчик давления.

¹ В данной главе используются материалы, опубликованные ранее в следующих работах: Нгуен В.З., Цыганков П.Ю. Извлечение лигнина из растительного сырья // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, №11(273). – С. 92-94; Нгуен В.З., Цыганков П.Ю. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната с использованием сверхкритической сушки // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина, Архангельск, 27–30 июня 2022 года. – 2022. – С. 166-170; Нгуен, В. З., П. Ю. Цыганков. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 11(260). – С. 84-87.



Рисунок 3.2 – Внешний вид аппарата высокого давления объёмом 250 мл

Углекислый газ поступает из сосуда (1) в конденсатор (2), где охлаждается до 5°C во избежание образования газовой фазы. Для набора давления используется насос (3) с пневматическим приводом. Углекислый газ предварительно нагревается в термостате (4), после чего поступает в аппарат высокого давления (5). Поток углекислого газа регулируется рядом клапанов, установленных на выходе из сосуда высокого давления и снабженных нагревательным элементом (6) для предотвращения их замерзания. Сборник растворителя с охлаждающей рубашкой (7) обеспечивает конденсацию жидкой фазы. Термопары типа К (ТЕ2 и ТЕ4 соответственно) используются для контроля температуры углекислого газа в потоке и внутри аппарата. Для определения массового расхода углекислого газа на входе в аппарат (5) используется расходомер Кориолиса (FT1). Датчик давления (PT5)используется для измерения давления внутри аппарата (5). Регулирование температуры внутри устройства осуществляется терморегулятором (TC3). Обогрев аппарата обеспечивается гибкой нагревательной лентой. Сбор данных с датчиков FT1, TE2, TE4 и PT5 осуществляется программируемым логическим контроллером (8). Далее все данные с программируемого логического контроллера (PLC) передаются на персональный компьютер (9) по интерфейсу "Ethernet", где данные отображаются и храняться.

Процесс сверхкритической сушки можно разделить на четыре основных этапа. На первом этапе в аппарат с помощью насоса (3) закачивается жидкий углекислый газ и устанавливаются параметры сушки при температуре 40°С и давлении 12 МПа. На втором этапе растворитель вытесняется из свободного объёма аппарата за счёт поддержания постоянной скорости потока жидкого СО₂. Этот этап характеризуется постоянной скоростью сушки, и на этом этапе удаляется большая часть растворителя. Продолжительность второго этапа определяется интенсивностью конвективного переноса в свободном объёме аппарата, которая зависит от скорости потока СО₂. Для гидрогелевых монолитов проводили этот этап при скорости потока 1000 г/ч в течение 1 часа. Третий этап включает в себя диффузионный обмен растворителя внутри пор углекислого гидрогелей с помощью сверхкритического Для газа. гидрогелевых монолитов проводили этот этап при постоянной скорости потока сверхкритического СО₂ 1000 г/ч в течение 6 часов. На четвёртом этапе проводится сброс давления со скоростью 4 бар/мин, после чего аэрогели извлекаются из аппарата. Весь процесс сверхкритической сушки длится 8 часов.

3.2 Аэрогель на основе диоксида кремния и лигносульфоната

Общая схема получения гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната показана на рисунке 3.3. В данной работе аэрогели на основе диоксида кремния и лигносульфоната получали с использованием двухстадийного золь-гель метода. Сначала лигносульфонат растворяли в дистиллированной воде, после чего раствор фильтровали для удаления нерастворимых примесей, получая 5%-й массовый раствор. Отдельно получали 20%-й водный раствор жидкого стекла (Na₂SiO₃). Полученные растворы лигносульфаната и жидкого стекла смешивали с варьированием объёмной доли раствора лигносульфаната (10 об.%, 30 об.%, 50 об.% и 60 об.%). Затем для обеспечения процесса гелеобразования pH смеси доводили до 7.5 путем добавления по каплям концентрированной серной кислоты при постоянном перемешивании. Формирование геля наблюдалось через 24 ч при комнатной температуре. Растворитель в порах геля заменяли на изопропиловый спирт. После этого проводили процесс сверхкритической сушки.



Рисунок 3.3 – Общая схема процесса получения аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната

Полученные по описанной методике аэрогели представляют собой монолиты цилиндрической формы. На рисунке 3.4 представлено фото гибридного аэрогеля на основе диоксида кремния и лигносульфоната.



Рисунок 3.4 – Гибридный аэрогель на основе диоксида кремния и лигносульфоната

Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната представлены на рисунке 3.5. Полученные изотермы относятся к относится к IV типу по классификации IUPAC. Данный тип изотерм характерен для мезопористого материала, в котором наблюдается капиллярная конденсация. С увеличением концентрации лигносульфоната наблюдается увеличение адсорбированного азота, что свидетельствует об увеличении общего объема пор.



Рисунок 3.5 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната

На рисунке 3.6 представлено распределение пор по размерам, полученное с помощью обработки результатов азотной порометрии методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ). Форма кривых свидетельствует о наличии мезопор преимущественно переходного характера шириной от 3 до 50 нм.



Рисунок 3.6 – Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната

На рисунке 3.7 представлены изображения аэрогелей на основе лигносульфонатов с диоксидом кремния, полученные c помощью сканирующего электронного микроскопа. Полученные снимки демонстрируют развитую пористую структуру аэрогелей. Увеличение концентрации лигносульфоната приводит к образованию макропор.

В таблице 3.1 представлены характеристики гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната. Экспериментальные данные приведены в размерностях, которые обычно используются для характеристики аэрогелей. Линейная усадка рассчитывалась от стадии гелеобразования до получения материала после сверхкритической сушки. Объем пор рассчитывается по формуле (3.1):

$$V_{\Pi} = \left(\frac{1}{\rho_{\text{каж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ист}}}\right) \tag{3.1}$$

где V_п – общий объём пор, см³/г; $\rho_{каж}$ – кажущаяся плотность, г/см³; $\rho_{ист}$ – истинная плотность, г/см³.



Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения внутренней структуры аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната с содержанием лигносульфоната: (a) – 10 об.%; (б) – 30 об.%; (в) – 50 об.%; (г) – 60 об.%

Из представленных данных видно, что объем пор и мезопор увеличивается по мере увеличения содержания лигносульфоната, что связано с особенностями формирования структуры. Кроме того, с увеличением содержания лигносульфоната снижается кажущаяся плотность аэрогелей и увеличивается пористость. С увеличением содержания лигносульфоната уменьшалась линейная усадка образцов. Удельная площадь поверхности увеличивалась по мере увеличения содержания лигносульфоната.

кремния и лигносульфоната								
Объемное содержание лигносуль-фоната, об.%	Удельная площадь пов-ти, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем пор, см ³ /г	Порис- тость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Линейная усадка, %		
10	206	0.3	7.2	95	0.132	4.8		
30	375	0.7	7.8	95	0.121	3.2		
50	396	0.8	14.9	97	0.065	1.6		
60	483	2.2	17.8	97	0.055	1.0		

Таблица 3.1 – Характеристики гибридных аэрогелей на основе диоксида

Таким образом, была разработана методика получения гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната. Структура аэрогеля на основе диоксида кремния и лигносульфоната сформирована за счет образования водородных связей между ОН-группами элементарных частей фенилпропана (фенольные, спиртовые и ОН-группы карбоксильных) групп) лигносульфоната натрия и атомами кислорода силоксановых цепей SiO₂. В зависимости от параметров синтеза удельная поверхность образцов аэрогеля, высушенных в сверхкритических условиях, находилась в пределах 206 - 483 м²/г. Средний размер пор незначительно варьирует от 3 до 20 нм, а общий объем пор колеблется от 0.269 до 2.188 см³/г. Полученный аэрогель имел развитую микромезопористую структуру. Синтез материалов с микро- и мезопористой структурой представляет значительный интерес. Их пористые структуры служат основой для получения сорбентов.

3.3 Аэрогель на основе хитозана и лигнина

Общая схема процесса получения гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана показана на рисунке 3.8.



Рисунок 3.8 – Общая схема получения гибридных аэрогеля на основе хитозана и лигнина

Хитозан растворяют в уксусной кислоте (0.1 М) с получением 1.5 масс.% раствора хитозана. Лигнин (M1) в заданном количестве растворяют в 4 масс.% растворе NaOH. Концентрация лигнина в растворе варьировалась и составляла 0, 5, 10 масс.%. Раствор хитозана прокапывают в раствор NaOH с лигнином и получают сферические частицы геля со средним диаметром около 3 мм. Частицы выдерживаются в растворе щелочи в течение 48 ч для обеспечения максимальной сшивки лигнина и хитозана и стабилизации структуры геля. Затем pH среды доводили до нейтрального путем многократного промывания в дистиллированной воде. Следующим этапом была многоступенчатая замена растворителя (в данной работе использовался изопропиловый спирт). На каждом этапе концентрация изопропилового спирта увеличивается. В данной работе используются следующие стадии замены растворителя: 30%, 50%, 70%, 90%, 100%, 100%. Время между каждым шагом составляет 24 часа. Многоступенчатая замена растворителя необходима для сохранения исходной структуры геля и предотвращения усадки и растрескивания, что отрицательно скажется на качестве конечных частиц аэрогеля. Заключительный этап сверхкритическая сушка, проводимая аналогично [167-169]. Сверхкритическая сушка считается наиболее важным этапом, поскольку позволяет сохранить трехмерную структуру пор и уникальные свойства аэрогеля (высокая пористость и большая площадь поверхности). В данном исследовании в качестве сверхкритического флюида использовался диоксид углерода. Параметры процесса: температура 40°С, давление 12-14 МПа, расход углекислого газа 0,2 кг/ч. Время процесса 6 часов.

На рисунке 3.9 представлены фото полученных гибридных частиц аэрогеля на основе лигнина и хитозана. Для полученных образцов были введены следующие условные обозначения: А1 – аэрогель на основе хитозана; А2 - аэрогель на основе хитозана и лигнина, полученный с использованием 5 масс.% раствора лигнина; А3 – аэрогель на основе хитозана и лигнина, полученный с использованием 10 масс.% раствора лигнина.



Рисунок 3.9 – Частицы гибридного аэрогеля на основе лигнина и хитозана: (a) – A1; (б) – A2; (в) – A3

На рисунке 3.10 представлены ИК-спектры гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана.



Рисунок 3.10 – ИК-спектры лигнина, гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана (A2 и A3), аэрогеля на основе хитозана (A1)

ИК-спектры аэрогеля из хитозана и гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана также сравнивали с ИК-спектром лигнина. ИК-спектр что полосы волн 1610 см⁻¹, 1505-1515 образцов показывает, CM^{-1} . 1422-1430 см⁻¹, 1266-1270 см⁻¹ и 1140 см⁻¹ характерны для колебаний ароматического кольца лигнина и не наблюдается в ИК спектре хитозана (A1). Полоса поглощения в области 1600-1710 см⁻¹ характерна для кетоновых, карбонильных и карбоксильных групп, связанных с ароматическими звеньями лигнина. Но из ИК-спектров (A2) и (A3) было установлено, что эти группы не экспрессируются в образцах аэрогелей на основе лигнина и хитозана. Это может быть связано с тем, что эти функциональные группы участвовали в функциональными связывании с группами хитозана BO время гелеобразования.

На рисунке 3.11 представлено распределение пор по размерам, полученное с помощью обработки результатов азотной порометрии методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ). Форма кривых свидетельствует о наличии преимущественно мезопор в диапазоне от 5 до 60 нм.

107



Рисунок 3.11 – Кривые распределения пор по размерам гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана (A2 и A3), аэрогеля на основе хитозана (A1)

На рисунке 3.12 представлены изображения гибридных аэрогелей на основе хитозана и лигнина, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). По мере увеличения концентрации лигнина в структуре гибридного аэрогеля наблюдается агломерация частиц и формирование более крупных макропор.

В таблице 3.2 представлены характеристики гибридных аэрогелей на основе хитозана и лигнина. Из таблицы видно, что увеличение концентрации лигнина не оказывает отрицательного влияния на пористость частиц. Однако удельная площадь поверхности имеет тенденцию к уменьшению по мере увеличения концентрации лигнина, в то время как кажущаяся плотность образца увеличивается. Предположительно, это связано с высоким содержанием ОН-групп в структуре лигнина. Эти группы участвуют в образовании водородных связей с молекулой хитозана (рисунок 3.13), делая структуру геля более плотной. Линейная усадка образцов также увеличивалась с увеличением концентрации лигнина.


Рисунок 3.12 – СЭМ-изображения внутренней структуры аэрогеля: (a) – A1; (б) – A2; (в) – А3

Таблица 3.2 – Характеристики гибридных аэрогелей на основе хитозана и лигнина

Образец	Удельная площадь пов-ти, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем пор, см ³ /г	Порис- тость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Линейная усадка, %
A1	440	2.2	17.2	97	0.056	3.5
A2	272	1.7	10.4	95	0.091	13.2
A3	217	0.8	9.4	94	0.100	15.3

В молекуле лигнина наличие функциональных групп -OH в фенольном кольце делает лигнин способным нейтрализовать свободные радикалы, защищающие биомолекулы от окисления. Полученные гибридные аэрогели на основе хитозана и лигнина обладают текстурными и морфологическими свойствами, подходящими для различных приложений, таких как доставка лекарств и тканевая инженерия.



Рисунок 3.13 – Схема реакции взаимодействия хитозана с лигнином

Таким образом, была разработана методика получения гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана. В ходе экспериментальных работ были получены образцы со следующими характеристиками: удельная площадь поверхности от 217 до 440 м²/г; средний размер пор от 5 до 25 нм, общий объем мезопор от 0.8 до 2.2 см³/г; общий объем пор от 9.4 до 17.2 см³/г; кажущуюся плотность от 0.056 до 0.1 г/см³; пористость от 94 до 97 %. Стоит отметить, что за счёт присутствия в лигнине фенольных -OH групп он обладает способностью нейтрализовать свободные радикалы, тем самым защищая материал от окисления. Полученный гибридный аэрогель на основе

хитозана и лигнина перспективен для разработки новых систем доставки лекарственных средств, катализаторов, сорбентов и сенсоров.

3.4 Аэрогель на основе альгината и лигнина

Процесс синтеза гибридных аэрогелей на основе лигнина и альгината показан на рисунке 3.14.



Рисунок 3.14 – Схема синтеза гибридных частиц аэрогеля на основе лигнина и хитозана

Альгинат натрия растворяют в воде с получением 1 масс.% раствора альгината. Лигнин (М1) в заданном количестве растворяют в 4 масс.% растворе NaOH. Концентрация лигнина в растворе варьировалась и составляла 0, 5, 10 масс.%. Раствор альгината смешивают с раствором лигнина в объёмном соотношении 1:1, по каплям добавляют в раствор CaCl₂ и получают сферические частицы геля со средним диаметром около 3 мм. Частицы выдерживают в растворе CaCl₂ в течение 48 часов с целью завершения процесса гелеобразования. Затем pH среды доводили до нейтрального путем многократного промывания в дистиллированной воде. Следующим шагом была многоступенчатая замена растворителя (в работе использовался изопропиловый спирт). На каждом этапе концентрация изопропилового спирта увеличивается. В данной работе использованы следующие ступени замены растворителя: 30%, 50%, 70%, 90%, 100%, 100%. Время между каждым шагом составляет 24 часа.

На рисунке 3.15 представлены фото частиц гибридного аэрогеля на основе лигнина и альгината. Для полученных образцов были введены следующие условные обозначения: А4 – аэрогель на основе альгината; А5 - аэрогель на основе альгината и лигнина, полученный с использованием 5 масс.% раствора лигнина; А6 – аэрогель на основе альгината и лигнина, полученный с использованием 10 масс.% раствора лигнина.



Рисунок 3.15 – Частицы аэрогелей на основе альгината (a) – А3; и на основе альгината и лигнина (б) – А5, (в) – А6

На рисунке 3.16 представлены ИК-спектры лигнина, аэрогеля на основе альгината и лигнина (А5) и аэрогеля на основе альгината (А4). Из данных ИКспектров видно, что характерные для лигнина пики при волновых числах 1600 см⁻¹, 1420 см⁻¹, 1230 см⁻¹ и 1080 см⁻¹ присутствуют в спектрах аэрогеля на основе альгината и лигнина. Кроме того, в спектре аэрогеля присутствуют характерные пики альгината при волновых числах 1600 см⁻¹, 1400 см⁻¹, 1020 см⁻¹ и 880 см⁻¹. Это указывает на то, что молекулы лигнина связаны с молекулами альгината в структуре аэрогеля, и именно эти связи формируют пористую структуру гибридного аэрогеля.



Рисунок 3.16 – ИК-спектры лигнина, аэрогеля на основе альгината и лигнина (А5) и аэрогеля на основе альгината (А4)

Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе альгината и лигнина представлены на рисунке 3.17. Полученные изотермы относятся к относится к IV типу по классификации IUPAC. Данный тип изотерм характерен для мезопористого материала, в котором наблюдается капиллярная конденсация. С увеличением концентрации лигнина в составе аэрогелевого материала наблюдается увеличение адсорбированного азота, что свидетельствует об увеличении общего объема пор.



Рисунок 3.17 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе альгината и лигнина, где A4 – аэрогель на основе альгината; A5, A6 – аэрогели на основе

альгината и лигнина

На рисунке 3.18 показано распределение пор по размерам в аэрогелях на основе альгината и лигнина. Форма кривых свидетельствует о наличии преимущественно мезопор в диапазоне от 5 до 80 нм.



Рисунок 3.18 – Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе альгината и лигнина, где А4 – аэрогель на основе альгината; А5, А6 – аэрогели на основе альгината и лигнина

На рисунке 3.19 представлены изображения гибридных аэрогелей на основе альгината и лигнина, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. По мере увеличения концентрации лигнина в структуре гибридного аэрогеля наблюдается агломерация частиц и формирование более крупных макропор.



Рисунок 3.19 – СЭМ-изображения структуры аэрогелей на основе альгината (a) – A4; и на основе альгината и лигнина (б) – A5, (в) – А6

В таблице 3.3 представлены характеристики аэрогелей на основе альгината и лигнина. Экспериментальные данные приведены в размерностях,

которые обычно используются для характеристики аэрогелей. Линейная усадка рассчитывалась от стадии гелеобразования до получения материала после сверхкритической сушки.

Образец	Удельная площадь пов-ти, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем пор, см ³ /г	Порис- тость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Линейная усадка, %
A4	631	5.9	23.2	98	0.042	11.7
A5	607	6.6	20.1	98	0.049	17.7
A6	593	8.1	19.4	98	0.050	18.5

Таблица 3.3 – Характеристики аэрогелей на основе альгината и лигнина

Из таблицы видно, что увеличение концентрации лигнина не оказывает отрицательного влияния на пористость частиц. Однако удельная площадь поверхности имеет тенденцию к уменьшению по мере увеличения концентрации лигнина, в то время как кажущаяся плотность образца увеличивается. Предположительно, это связано с высоким содержанием OHгрупп в структуре лигнина. Эти группы участвуют в образовании водородных связей с молекулой альгината, делая структуру геля более плотной.

Таким образом, была разработана методика получения гибридных аэрогелей на основе альгината и лигнина. В ходе экспериментальных работ были получены образцы со следующими характеристиками: удельная площадь поверхности от 593 до 607 м²/г; средний размер пор от 5 до 80 нм, общий объем мезопор от 6.6 до 8.1 см³/г; общий объем пор от 19.4 до 20.1 см³/г; пористость 98 %. Полученный гибридный аэрогель на основе альгината и лигнина перспективен для разработки новых систем доставки лекарственных средств, катализаторов, сорбентов и сенсоров.

3.5 Аэрогель на основе диоксида кремния и лигнина

Аэрогели на основе диоксида кремния и лигнина синтезировали зольгель методом (рисунок 3.20). В качестве прекурсоров использовались тетраэтоксисилан (ТЭОС) и лигнин, полученный из кокосового волокна.



Рисунок 3.20 – Схема получения аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина

На первом этапе получают 0.2 масс.% раствор лигнина в этаноле. Затем раствор лигнина в этаноле (C₂H₅OH) смешивают с ТЭОС и 0.01М HCl в определенном молярном соотношении и перемешивают до получения 15 Для (около прозрачного раствора минут). проведения стадии гелеобразования к смеси добавляют раствор 0.5M NH₃·H₂O и перемешивают в течение 10 минут, после чего перемещают в цилиндрическую форму. Полное гелеобразование происходит в течение 24 ч. Итоговое молярное соотношение между компонентами ТЭОС: C_2H_5OH :HCl:NH₃·H₂O составляет 1:7:3.6:2.7. После этапа гелеобразования осуществляют замену растворителя в порах геля на изопропиловый спирт. Заключительным этапом процесса получения гибридных аэрогелей является сверхкритическая сушка.

На рисунке 3.21 представлены фото полученных образцов. Для сравнения характеристик в данной работе был получен аэрогель на основе диоксида кремния. По представленным изображениям видно изменение цвета и отсутствие прозрачности при добавлении лигнина.

116



Рисунок 3.21 – Изображения полученных аэрогелей: (a) – на основе диоксида кремния; (б) – на основе диоксида кремния и лигнина

На рисунке 3.22 представлены ИК-спектры аэрогеля на основе диоксида кремния и аэрогеля на основе диоксида кремния и лигнина. ИК-спектры образцов аэрогеля сравнивались со спектрами лигнина, используемого для получения аэрогелей. В спектрах аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина присутствуют пики при волновых числах 3390 см⁻¹, 2890 см⁻¹, 1610 см⁻¹ и 1030 см⁻¹, характерные для лигнина. При этом при волновых числах 1020 см⁻¹, 900 см⁻¹ и 800 см⁻¹ присутствуют пики, характерные для диоксида кремния. Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что полученный аэрогель имеет гибридную структуру.



Рисунок 3.22 – ИК-спектры лигнина, аэрогеля на основе диоксида кремния и лигнина и

аэрогеля на основе диоксида кремния

На рисунке 3.23 представлены кривые распределения пор по размерам, полученные с помощью обработки результатов азотной порометрии методом БДХ. Форма кривых свидетельствует о наличии преимущественно мезопор в диапазоне от 5 до 20 нм. Кроме того, кривые демонстрируют увеличение среднего размера пор при добавлении лигнина: для аэрогеля на основе диоксида кремния средний размер пор составляет 10 нм, для аэрогеля на основе диоксида кремния и лигнина – 15 нм.



Рисунок 3.23 – Кривые распределения пор по размерам (БДХ) для аэрогеля на основе диоксида кремния и аэрогеля на основе диоксида кремния и лигнина

На рисунке 3.24 представлены изображения гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. По представленным изображениям видно, что присутствие лигнина в структуре аэрогеля способствует формированию мезои макропор.

В таблице 3.4 представлены характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина. Линейная усадка рассчитывалась от стадии гелеобразования до получения материала после сверхкритической сушки. По представленным данным видно, что добавление лигнина привело к увеличению удельной площади поверхности. В то же время, кажущаяся плотность образцов увеличивается, а пористость уменьшается.



Рисунок 3.24 – СЭМ-изображения аэрогелей на основе: (а) – диоксида кремния; (б) – диоксида кремния и лигнина

Таблица 3.4 – Характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина

Образец	Удельная площадь пов-ти, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем пор, см ³ /г	Порис- тость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Линейная усадка, %	Истинная плотность, г/см ³
Диоксид кремния	941	4.7	12.2	96	0.079	4.0	2.118
Диоксид кремния и лигнин	1214	4.8	5.2	93	0.176	20.9	1.934

Таким образом, была разработана методика получения гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина. Полученные аэрогели на основе диоксида кремния и лигнина обладают удельной площадью поверхности поверхность 1214 м²/г, размером мезопор от 5 до 20 нм, общим объемом пор 5.2 см³/г. Полученные аэрогели на основе диоксида кремния и лигнина соответственно, с развитой структурой, перспективны для разработки новых систем доставки лекарственных средств, катализаторов, сорбентов и сенсоров.

3.6 Аэрогель на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы

Аэрогели на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы были синтезированы золь-гель методом, представленным на рисунке 3.25.



Рисунок 3.25 – Схема получения монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы

На первом этапе наноцеллюлозу (НЦ), полученную по методике, описанной в разделе 2.2.4, диспергируют в воде в заданном количестве, после чего отбирают 5 мл полученной суспензии и смешивают с раствором 0.01М HCl. Далее получают смесь этанола и тетраэтоксисилана (ТЭОС). Полученные смеси (наноцеллюлоза с HCl и этанол с ТЭОС) объединяют и перемешивают в течение 30 минут с образованием однородной смеси. Молярное соотношение компонентов ТЭОС:этанол:HCl:NH₃ составляет 1:7:3.6:2.7. Концентрация наноцеллюлозы варьировалась таким образом, чтобы массовое соотношение HЦ:ТЭОС составляло 1:200, 1:100, 1:50, 1:33, 1:20. Для проведения стадии гелеобразования к полученной смеси добавляют раствор 0.5M NH₄OH. Смесь

перемешивают в течение 2 минут, после чего перемещают в цилиндрическую форму. Полное гелеобразование происходит в течение 24 ч. На следующем шаге осуществляют замену растворителя в порах геля на изопропиловый спирт. Заключительным этапом процесса получения гибридных аэрогелей является сверхкритическая сушка.

На рисунке 3.26 представлено фото полученного гибридного аэрогеля на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы. Для данного образца массовое соотношение наноцеллюлоза:ТЭОС составляло 1:50. Фотографическое изображение демонстрирует, что полученные гибридные аэрогели на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы обладают полупрозрачной структурой.



Рисунок 3.26 – Аэрогель на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы

На рисунке 3.27 представлены ИК-спектры наноцеллюлозы, аэрогеля на основе диоксида кремния и аэрогеля на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы.



Рисунок 3.27 – ИК-спектры наноцеллюлозы, аэрогеля на основе диоксида кремния и аэрогеля на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы

На ИК-спектрах аэрогелей на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы присутствуют пики при волновых числах 3450 см⁻¹, 1670 см⁻¹, 1400 см⁻¹ и 1100 см⁻¹, характерные для целлюлозы. Кроме того, при волновых числах 1100 см⁻¹, 920 см⁻¹, 1020 см⁻¹ и 800 см⁻¹ присутствуют пики, характерные для диоксида кремния. Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что полученный аэрогель имеет гибридную структуру.

Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы представлены на рисунке 3.28. Полученные изотермы относятся к относится к IV типу по классификации IUPAC. Данный тип изотерм характерен для мезопористого материала, в котором наблюдается капиллярная конденсация.



Рисунок 3.28 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для аэрогелей на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы

На рисунке 3.29 представлены кривые распределения пор по размерам (БДХ). Форма кривых свидетельствует о наличии преимущественно мезопор в диапазоне от 3 до 30 нм.



Рисунок 3.29 – Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы

На рисунке 3.30 представлены СЭМ-изображения аэрогелей на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы. Снимки демонстрируют, что с добавлением наноцеллюлозы формируется пористая неоднородня структура.



Рисунок 3.30 – СЭМ-изображения структуры аэрогелей на основе: (а) – диоксида кремния; (б-е) – диоксида кремния и наноцеллюлозы при соотношении НЦ:ТЭОС: (б) – 1:200; (в) – 1:100; (г) – 1:50; (д) – 1:33; (е) – 1:20

В таблице 3.5 представлены характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы.

Таблица 3.5 – Характеристики гибридн	ых аэрогелей на основе диоксида
кремния и наноцеллюлозы	

Отношение НЦ:ТЭОС	Удельная площадь пов-ти, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем пор, см ³ /г	Порис- тость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Линейная усадка, %	Истинная плотность, г/см ³
Аэрогель на основе диоксида кремния	941	4.7	12.2	96	0.079	4.0	2.118
1:200	1141	5.2	12.6	97	0.077	0.9	2.427
1:100	1152	5.8	9.9	95	0.096	5.6	2.120
1:50	979	5.3	12.5	96	0.077	2.1	2.185
1:33	1021	5.7	13.4	97	0.072	1.5	2.367
1:20	823	4.5	13.1	96	0.074	1.5	1.956

Таким образом, была разработана методика получения гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы. Полученные аэрогели на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы обладают следующими характеристиками: удельная поверхность в диапазоне от 823 до 1152 м²/г, средний размер пор от 3 до 30 нм, общий объем пор от 9.9 до 13.4 см³/г. Полученные аэрогели на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы перспективны для разработки новых систем доставки лекарственных средств, катализаторов и сорбентов.

3.7 Разработка химических солнцезащитных фильтров с лигнином

Натуральные соединения становятся всё более популярными в фармацевтической и косметической отраслях. Одним из таких соединений является лигнин – ароматический полимер растительного происхождения, который служит естественным средством защиты от ультрафиолета. Традиционные методы извлечения лигнина из растительных материалов обычно предполагают проведение процедур в жёстких условиях, например, растворение в сильнощелочных растворах или обработку в кислой среде. В этом исследовании лигнин был получен из кокосового волокна в более мягких условиях, что позволило значительно улучшить его свойства. Разработанный метод позволил получить лигнин светлого цвета, который может использоваться в качестве натурального ингредиента в солнцезащитных кремах. Для сравнения был получен лигнин с помощью традиционного метода.

Для определения общего количества фенольных гидроксилов (phOH) использовался метод УФ-спектроскопии [163, 170]. Лигнин (1 мг/мл) разводили в смеси диоксана и 0,2 М NaOH (1:1) и раствор фильтровали через микрофильтр диаметром 0.45 мкм. Фильтрат дополнительно разбавляли в 0.2 М NaOH до получения концентрации 0.08 мг/мл. УФ-спектр регистрировали в диапазоне 200-600 нм с помощью спектрофотометра UNICO 2804, в качестве эталона использовали лигнин при pH=6. Оптическая плотность максимальных

спектров при 300 и 350 нм была использована для расчета общего количества света, используя следующее уравнение (3.2):

$$phOH(\frac{mmol}{g}) = (0.425 \times A_{300nm}) + (0.812 \times A_{350nm}) \times \frac{1}{c \times a} \times \frac{10}{17}$$
(3.2)

где А - поглощающая способность, с - концентрация лигнина, а - длина пути (1 см).

Образцы лигнина, М1 и М2, добавляли в обычный крем и солнцезащитный крем, затем перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 500-600 об/мин в течение 24 часов. Весь процесс смешивания проводился при комнатной температуре в темноте. Через 24 часа было отмечено, что лигнин хорошо смешался с солнцезащитным кремом, и осадка не наблюдалось, что согласуется с литературными данными [171].

Смесь крема и солнцезащитного крема с лигнином наносили на прозрачную ленту 3М (4.5 см²), прикрепленную к поверхности чистой кварцевой кюветы (наносили из расчета 2 мг/см²). Образцы равномерно распределяли по поверхности и сушили в темноте в течение 15 минут [172]. Коэффициент пропускания ультрафиолетового излучения измеряли с помощью спектрофотометра UNICO 2804, оснащенного держателем для твердых образцов. Для каждого образца сканировали четыре точки, и каждое сканирование измеряли в диапазоне от UVB (290-320 нм) до UVA (320-400 нм). После измерения коэффициента пропускания ультрафиолетового излучения был рассчитан коэффициент защиты от солнца *in vitro* (SPF) с использованием следующего уравнения (3.3) [171-174]:

$$SPF_{vitro} = \frac{\sum_{290nm}^{400nm} E_{\lambda} \times S_{\lambda}}{\sum_{290nm}^{400nm} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times 10^{-(A_{\lambda} \times C)}}$$
(3.3)

где S_λ - интенсивность ультрафиолетового излучения, Вт*м⁻²*нм⁻¹; λ - длина волны источника; A_λ - оптическое поглощение образца; С - постоянный коэффициент коррекции спектра.

Форма спектра, отражающая специфическую комбинацию УФфильтров в тестируемом продукте, остается постоянной; Е - спектр действия при эритеме в соответствии с СІЕ (1999), рассчитанный в относительных единицах для каждой длины волны по формулам [173, 174]:

$$E = 1$$
 для длин волн 250 нм < $\lambda \le 298$ нм (3.4)

$$\mathsf{E} = 10^{0.094(298 - \lambda)}$$
 для длин волн 298 нм $< \lambda \le 328$ нм (3.5)

$$E = 10^{0.015(140 - \lambda)}$$
 для длин волн 328 нм $< \lambda \le 400$ нм (3.6)

Коэффициент защиты от ультрафиолетового излучения (UVA PF) был рассчитан с использованием следующего уравнения (3.7) [175]:

$$UVAPF = \frac{\sum_{320nm}^{400nm} E_{\lambda} \times I_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{320nm}^{400nm} E_{\lambda} \times I_{\lambda} \times 10^{-A_{\lambda}} \times \Delta\lambda}$$
(3.7)

Если $\Delta\lambda$ достаточно мала, то уравнение для коэффициента защиты от ультрафиолетового излучения может быть упрощено. В этом случае, где I_{λ} представляет собой спектр биологического действия UVA, как E_{λ} , так и I_{λ} равны единице для всех длин волн UVA.

Солнцезащитные кремы с добавлением лигнина и без него подвергали воздействию ультрафиолетового излучения для изучения эффекта ультрафиолетового облучения. Образцы были подготовлены таким же образом, как и для измерения SPF, путем нанесения их на кварцевую пластину облучения ультрафиолетовым последующего излучением. После И воздействия ультрафиолетового излучения измеряли коэффициент пропускания в диапазоне от 290 нм до 400 нм.

Кремы с добавлением лигнина и без него подвергали воздействию прямых солнечных лучей (в 12 часов дня, при температуре 21 градус по Цельсию и ясном небе), чтобы изучить их эффективность при реальном воздействии солнца. Образцы готовили таким же образом, как и для измерения SPF, помещая их на кварцевую пластину, а затем подвергая воздействию солнечного света. Коэффициент пропускания ультрафиолетового излучения измеряли в диапазоне от 290 нм до 400 нм во время экспозиции.

В этом исследовании было определено, что выходы лигнина M1 и лигнина M2, экстрагированных из кокосового волокна, составляют 34% и 19% соответственно в пересчете на массу биомассы. Было проведено визуальное сравнение цвета образцов лигнина M1 и M2, выделенных из кокосовой койры. Как показано на рисунке 3.31, M1 оказался темно-коричневым, а M2 – бледножелтым.



Рисунок 3.31 – Изображения полученных образцов М1 (а) и М2 (б)

Темно-коричневый M1, вероятно, обусловлен цвет лигнина образованием продуктов конденсации, разложения и окисления при разделении в условиях высокой температуры и рН. Используя уравнение (3.2), было определено содержание фенольных ОН-групп в образцах М1 и М2, и результаты, приведенные в таблице 3.6, показывают, что общее содержание фенольных ОН-групп в образцах М1 составляет 2.82 ммоль/г, в то время как в образцах М2 оно составляет 3.15 ммоль/г. В М2 содержание фенольной ОНгруппы выше, чем в M1, что, вероятно, связано с полимеризацией фрагментов лигнина. Этот процесс увеличивает содержание фенольных гидроксильных групп, что приводит к увеличению активных центров на боковой цепи и образованию большего количества сопряженных структур [176, 177].

05	Общее содержание
Ооразец	phOH (ммоль/г)
M1	2.82 ± 0.22
M2	3.15 ± 0.10

Таблица 3.6 – Содержание фенольных гидроксильных групп (phOH)

Эффективность образцов лигнина в качестве средств защиты от ультрафиолета оценивали путем смешивания с коммерческим ИХ увлажняющим кремом (LOREN) и определения их солнцезащитного фактора (SPF). В таблице 3.7 представлены значения SPF для кремов, содержащих различные концентрации (1 мас.%, 5 мас.% и 10 мас.%) образцов лигнина М1 M2. Крем LOREN продемонстрировал минимальное поглощение И ультрафиолетовых лучей как в UVA, так и в UVB диапазонах, при этом значение SPF составило приблизительно 1.1. Однако добавление образцов лигнина в крем привело к пропорциональному увеличению значений SPF. Примечательно, что значение SPF увеличилось до 10.7 при концентрации лигнина М2 в 10 мас.%.

Таблица 3.7 – SPF увлажняющего крема, смешанного с лигни	іном
--	------

Лигнин	0%	1%	5%	10%
(мас.%)				
M1	1.1 + 0.1	1.9 ± 0.1	3.7 ± 0.1	8.7 ± 0.3
M2	1.1 ± 0.1	2.4 ± 0.1	7.6 ± 0.2	10.7 ± 0.4

Стоит отметить, что образцы лигнина M2 демонстрируют более сильное поглощение ультрафиолета по сравнению с образцами лигнина M1. Следовательно, образцы лигнина M2 более перспективны в качестве натуральных ингредиентов в составе солнцезащитных кремов.

Дальнейшие исследования были проведены на образцах смесей кремлигнина при ультрафиолетовом облучении (7.5 MBt/cm²) и прямом солнечном свете в полдень. Показатели SPF были измерены в течение определенного периода времени, и результаты представлены на рисунках 3.32 и 3.33. Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавление лигнина в обычный увлажняющий крем повышает его SPF. В то время как образцы с содержанием 1% М1 и 1% М2 не показали существенных изменений SPF при воздействии ультрафиолетовых лучей, увеличение концентрации лигнина привело к более высоким значениям SPF, особенно после 20 минут воздействия ультрафиолетовых лучей.



Рисунок 3.32 – Влияние ультрафиолетового излучения на SPF-фактор увлажняющего крема, смешанного с лигнином



Рисунок 3.33 – Влияние прямых солнечных лучей на SPF коммерческих кремов, смешанных с лигнином

Для образцов крема с лигнином, подвергшихся воздействию прямых солнечных лучей, значение SPF значительно увеличилось через 10 минут, но оставалось почти неизменным в течение следующих 30 минут воздействия. Эти результаты подтверждают, что лигнин является природным полимером с отличной устойчивостью к ультрафиолетовому излучению, а лигнин M2 является эффективным компонентом для защиты от солнца. Лигнин, входящий в состав солнцезащитного крема, поглощает ультрафиолетовое излучение, как показано на рисунке 3.34.



Рисунок 3.34 – Механизм действия лигниновых УФ-фильтров на эпидермис [178, 179]

Солнцезащитные кремы, содержащие лигнин, функционируют как УФфильтр, поскольку их действие заключается в поглощении ультрафиолетового излучения, которое возникает в результате нескольких химических изменений в молекулах лигнина. При воздействии ультрафиолетового излучения часть энергии выделяется в виде тепла, вызывая изменения в молекулярной структуре лигнина [178, 179]. Сочетание лигнина с другими органическими УФ-фильтрами, присутствующими в коммерческих солнцезащитных кремах, является эффективным способом усиления защиты от широкого спектра ультрафиолетового излучения (UVA и UVB) и увеличения SPF (фактора защиты от солнца), создавая таким образом новое, более эффективное солнцезащитное средство.

Образцы лигнина М1 и М2 были смешаны с коммерческим солнцезащитным кремом (LOREN SPF 20). Была проведена оценка эффективности ультрафиолетового излучения, защиты OT результаты представлены в таблице 3.8. Введение М1 или М2 в солнцезащитный крем в концентрации 4% по массе привело к почти двукратному увеличению значений SPF и UVA PF. Считается, что лигнин совместим с органическими средствами, солнцезащитными а защита лигнина OT ультрафиолета обеспечивается его ароматическими кольцами и функциональными группами.

Наблюдаемый синергетический эффект при смешивании солнцезащитных средств с лигнином может быть объяснен нековалентными πвзаимодействиями между π-связями ароматических колец, присутствующих в лигнине, и активными химическими компонентами солнцезащитных средств.

Таблица 3.8 – Коэффициент защиты от солнца (SPF) и коэффициент защиты от ультрафиолета A (UVA PF) солнцезащитного крема с добавками лигнина

Лигнин	N	[1	M2		
(Mac %)	SPF	UVA PF	SPF	UVA PF	
(Mac. 70)	(290-400 нм)	(320-400 нм)	(290-400 нм)	(320-400 нм)	
0%	20.0 ± 0.3	3.2 ± 0.1	20.0 ± 0.3	3.2 ± 0.1	
1%	24.6 ± 0.4	3.8 ± 0.1	27.3 ± 0.5	4.0 ± 0.2	
2%	26.7 ± 0.3	4.9 ± 0.2	30.2 ± 0.2	5.4 ± 0.2	
3%	29.8 ± 0.6	5.6 ± 0.1	34.4 ± 0.5	6.2 ± 0.1	
4%	32.7 ± 0.7	7.8 ± 0.2	36.1 ± 0.8	8.9 ± 0.3	

воздействие ультрафиолетового излучения Было исследовано С течением времени. Образцы солнцезащитного крема с лигнином и без него подвергали воздействию ультрафиолетового излучения (7.5 MBt/см²) в течение определенного периода времени и определяли значения SPF. На рисунке 3.35 показано, что значение SPF солнцезащитного крема без лигнина снизилось после 5 минут воздействия, но после 20 минут воздействия значение SPF практически не изменилось. Напротив, образцы солнцезащитного крема с добавлением лигнина показали увеличение значения SPF после 20 минут воздействия ультрафиолета, а значение SPF достигло своего максимума около 90 между 60 и 80 минутами. Это увеличение SPF было пропорционально концентрации лигнина в исходном солнцезащитном креме. Это можно объяснить тем фактом, что ультрафиолетовое облучение может привести к тому, что лигнин вступит в реакцию с некоторыми активными ингредиентами

солнцезащитного крема, образуя более эффективные сопряженные цветовые группы [179, 180].



Рисунок 3.35 – Воздействие ультрафиолетовых лучей на солнцезащитные кремы с лигнином и без него

Сравнение солнцезащитного крема без лигнина и с добавлением 1% по массе М1 и М2 представлено на рисунке 3.36.



Рисунок 3.36 – Фотографии солнцезащитного крема без лигнина (а) и с добавлением 1% по массе лигнина M2 (б) и M1 (в)

Добавление лигнина M2 позволяет получить крем более светлого оттенка, чем при добавлении лигнина M1. Кроме того, солнцезащитные кремы, смешанные с лигнином M2, лучше поглощали ультрафиолетовые лучи.

Выводы по главе 3

В данной главе диссертационной работы представлены процессы получения гибридных аэрогелей на основе лигнина и целлюлозы, извлечённых из кокосового волокна. Эти гибридные аэрогели на основе биомассы демонстрируют значительные улучшения структурных свойств. С помощью ИК-спектроскопии было проанализировано сшивание в структуре аэрогеля, что подтвердило успешную интеграцию лигнина и наноцеллюлозы с другими компонентами. Основными взаимодействиями, ответственными за сшивание в этих гибридных аэрогелях, являются водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса, обусловленные большим количеством функциональных групп –OH в молекулах, из которых они состоят.

Лигнин и целлюлоза, как широко распространённые в природе и биосовместимые компоненты биомассы, обладают значительными преимуществами при разработке материалов. Поэтому исследования и производство этих гибридных аэрогелей направлены на их потенциальное применение в биомедицинской, фармацевтической и косметической отраслях.

Кроме того, в главе рассматривается применение лигнина в качестве натурального ингредиента в составе солнцезащитных средств. Исследование показало, что лигнин повышает эффективность защиты от УФ-излучения в сочетании с другими ингредиентами солнцезащитных средств. Это исследование подчёркивает потенциал использования ценных соединений, получаемых из кокосового волокна, в качестве замены синтетическим компонентам в косметических средствах.

Глава 4. Математическое моделирование и масштабирование процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна

В данной главе описывается математическое моделирование процесса гидротермальной экстракции ценных компонентов кокосового волокна, выполненное с использованием пакета программ Unisim Design R500. На рисунке 4.1 представлена блок-схема алгоритма расчета.



Рисунок 4.1 – Блок-схема алгоритма расчета процесса гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна

Результатом расчета является получение ключевых выходных параметров, которые включают в себя состав выходных потоков,

энергопотребление оборудования, температуру и давление во всей системе обработки. Проверка адекватности модели проводится путем сравнения с экспериментальными данными по гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна. На основе этой модели можно спроектировать пилотную установку для реализации процесса гидротермальной экстракции с использованием сверхкритического СО₂ в качестве сорастворителя.

Программный пакет Unisim Design R500 используется для проектирования и анализа технологических процессов промышленного масштаба, оптимизации систем управления и определения ключевых рабочих параметров. Моделирование гидротермальных процессов в данной среде позволяет прогнозировать их поведение, что способствует разработке эффективных стратегий управления оборудованием высокого давления. С помощью Unisim Design R500 предлагается систематический вычислительный подход для моделирования гидротермальных установок лабораторного масштаба в рамках сложных химических технологий.

4.1 Определение химических реакций и кинетических параметров модели

Моделирование процесса гидротермальной экстракции с использованием сверхкритического CO₂ в качестве сорастворителя выполнено с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона-Стрижека-Веры (PRSV). Данная термодинамическая модель позволяет прогнозировать поведение реальных, неидеальных, неэлектролитных многокомпонентных смесей. В данном исследовании модель PRSV использовалась для учёта присутствия сверхкритического диоксида углерода и многополярности компонентов системы [181].

Уравнение состояния Пенга-Робинсона в модификации Стрижека и Веры (PRSV) позволяет значительно повысить точность модели за счет введения регулируемого параметра чистого компонента и изменения полиномиальной аппроксимации ацентрического фактора. Модификация также улучшает аппроксимацию давления паров обычных жидкостей [182]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_i a}{V^2 + 2bV - b^2}$$
(4.1)

где:

$$a = \left(\frac{0.457235R^2 T_c^2}{P_c}\right) a_i \tag{4.2}$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{P_c}$$
(4.3)

$$a_i = [1 + k(1 - T_r^{0.5})]^2$$
(4.4)

$$k_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.019655\omega^3 \qquad (4.5)$$

$$k = k_0 + k_1 (1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r)$$
(4.6)

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{4.7}$$

где k_1 – регулируемый параметр чистого компонента. При пониженных температурах выше 0.7 рекомендуется установить $k_1 = 0$ и использовать $k = k_0$. Для спиртов и воды значение k_1 можно использовать до критической температуры, а при более высоких температурах установить его равным нулю. Для отдельных гипотетических компонентов, добавленных пользователем в Unisim Design, можно ввести коэффициент (k) или автоматически выполнить регрессию по корреляции Ли-Кеслера.

Параметры моделей теплофизических свойств многих компонентов, участвующих в гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна, отсутствуют в базах данных чистых компонентов коммерческих симуляторов технологических процессов. Это связано с высокой структурной растительных практикой использования сложностью волокон И гипотетических «модельных соединений», которые невозможно выделить для измерения их теплофизических свойств. Поскольку точность моделирования технологического процесса напрямую зависит ОТ достоверности используемых теплофизических параметров, особое внимание должно разработке надежных уделяться методов оценки этих параметров. Используемые методы должны обеспечивать получение таких параметров

модели, которые гарантируют адекватное воспроизведение реальных физикохимических свойств компонентов [183].

Три основных компонента кокосового волокна – это целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. К другим важным компонентам относятся экстрактивные вещества, влага и зола. В моделях процессов гидролиза, гидротермической обработки и пиролиза эти компоненты рассматриваются как химические вещества с определёнными молекулярными формулами и теплофизическими свойствами, которые должны находиться в балансе с продуктами реакции, а также с поступающей и выходящей из процесса энергией. В данной работе предполагается, что кокосовое волокно состоит из десяти различных компонентов: целлюлозы, двух типов гемицеллюлозы (глюкоманнан и ксилан), трех типов лигнина (обогащенного углеродом, водородом и кислородом), двух экстрактивных веществ (танина и триглицерида), влаги и золы. Из них только последние два имеют соответствующие параметры свойств чистых компонентов в базах данных коммерческого программного обеспечения для моделирования. Таким образом, параметры свойств чистых компонентов необходимо оценить для восьми из десяти компонентов кокосового волокна [183].

В ЭТОМ исследовании предполагается, что каждый компонент кокосового волокна ведёт себя независимо при гидролизе, гидротермальной обработке и пиролизе. Семь компонентов кокосового волокна образуют реакционноспособные промежуточные соединения, которые подвергаются дальнейшему разложению. К этим промежуточным соединениям относятся активированная целлюлоза, две активированные гемицеллюлозы, три промежуточных соединения лигнина и промежуточное соединение танина. Важно отметить, что ни одно из указанных промежуточных соединений не базах чистых компонентов существующего представлено В данных программного обеспечения для моделирования. В связи с этим для корректного моделирования технологического процесса требуется

Таблица 4.1 – Перечень компонентов, участвующих в процессе гидротермальной экстракции [83, 183, 184]

Мо	Идентификатор	Kontronout	Молекулярная	
JN⊵	компонента	Komiloheh i	формула	
		Компоненты кокосового волокна		
1	CELL	Целлюлоза	$C_{6}H_{10}O_{5}$	
2	GMSW	Гемицеллюлоза глюкоманнан	$C_5H_8O_4$	
3	XYHW	Гемицеллюлоза ксилан	$C_5H_8O_4$	
4	LIGH	Лигнин, богатый водородом	$C_{22}H_{28}O_9$	
5	LIGC	Лигнин, богатый углеродом	$C_{15}H_{14}O_4S$	
6	LIGO	Лигнин, богатый кислородом	$C_{20}H_{22}O_{10}$	
7	TANN	Танин	$C_{15}H_{12}O_7$	
8	TGL	Триглицериды	$C_{57}H_{100}O_7$	
9	ASH	Пепел	CaO	
10	H ₂ O	Влага	Н2Ожид	
		Компоненты продукта		
11	CELLA	Активированная целлюлоза	$C_{6}H_{10}O_{5}$	
12	GLC	Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	
13	HMFU	5-Гидроксиметилфурфурол	C ₆ H ₆ O ₃	
14	CHAR	Углерод - Графит	С	
15	HCE1	Активированная гемицеллюлоза 1	$C_5H_8O_4$	
16	HCE2	Активированная гемицеллюлоза 2	$C_5H_8O_4$	
17	XYLAN	Ксилозан	$C_5H_8O_4$	
18	GLYOX	Глиоксаль	$C_2H_2O_2$	
19	FURF	Фурфурол	$C_5H_4O_2$	
20	HAA	Гликолевый альдегид	$C_2H_4O_2$	
21	ACAC	Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	
22	ALD3	н-пропионовый альдегид	C ₃ H ₆ O	
22	LICCC	Лигнин, обогащенный углеродом,	СЦО	
23	LIUCC	промежуточный продукт	$C_{15}\Pi_{14}O_{4}$	
24	COUMARYL	п-Кумариловый спирт	$C_9H_{10}O_2$	
25	PHENOL	Фенол	C ₆ H ₆ O	
26	LICOR	Лигнин, обогащенный Н/О,	Culture	
20 LIGUH		промежуточный продукт	$C_{19}\Pi_{22}O_8$	

Мо Идентификатор		Vonuout	Молекулярная
JNG	компонента	Компонент	формула
27	HMWL	Высокомолекулярный лигнин	$C_{24}H_{28}O_4$
28	LIG	Вторичный лигнин промежуточный	$C_{11}H_{12}O_4$
29	ACROL	Акролеин	C ₃ H ₄ O
30	FE2MACR	Синапиловый альдегид	$C_{11}H_{12}O_4$
31	ANISOLE	Анизол	C ₇ H ₈ O
32	FFA	Линолевая кислота	$C_{18}H_{32}O_2$
33	ITANN	Танин промежуточный	$C_8H_4O_4$
34	CH ₃ CHO	Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O
35	CH ₃ OH	Метанол	CH ₄ O
36	CH ₂ O	Формальдегид	CH ₂ O
37	НСООН	Муравьиная кислота	CH ₂ O ₂
38	$C_3H_6O_2$	3-Гидроксипропаналь	$C_3H_6O_2$
39	CH_4	Метан	CH_4
40	C_2H_4	Этилен	C_2H_4
41	C ₂ H ₅ OH	Этанол	C ₂ H ₅ OH
42	H_2	Водород	H ₂
43	CO_2	Углекислый газ	CO ₂
44	СО	Окись углерода	СО

Для описания кинетической модели процесса гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна принимается допущение о том, что каждый компонент подвергается разложению независимо друг от друга по многоступенчатому разветвлённому механизму реакций первого порядка. Механизм термохимического преобразования целлюлозы характеризуется первой стадией деполимеризации, в результате которой образуется активная целлюлоза, снижающая степень полимеризации без выделения летучих веществ. Затем активная целлюлоза разлагается В результате ДВУХ конкурирующих реакций: основной реакции, результате которой В высвобождаются сахара (глюкоза), и более медленной реакции разложения с образованием угля и постоянных газов. Только при высоких температурах (Т > 750 К) реакция разложения преобладает над выделением смолы. Дополнительно рассматривается побочная обугливания реакция И

экзотермическая реакция [185, 186]. Этот объединённый многоэтапный кинетический механизм представлен в таблице 4.2 и в общих чертах упрощает сложную природу и согласованные механизмы разложения целлюлозы.

Углеводные звенья гемицеллюлозы В основном состоят ИЗ гомополимеров (ксиланов) или гетерополимеров (глюкоманнанов). В отличие от исходной многоступенчатой кинетической модели, здесь рассматриваются два разных эталонных компонента, чтобы различать поведение полимеров гемицеллюлозы при разделении. На рисунке 4.2 показано сходство между многоступенчатым кинетическим механизмом целлюлозы и гемицеллюлозы. Два промежуточных соединения (HCE1 и HCE2), которые изначально образуются, отражают различный состав гемицеллюлозы. Основными продуктами термохимического преобразования биомассы глюкоманнана уксусная кислота, гидроксиацетальдегид, гидроксипропан, являются муравьиная кислота и фурфуриловый спирт.

Продукты термохимического преобразования лигнина в биомассе в значительной степени сохраняют структуру исходных монолигнолов. Производные сирингола – это продукты, получаемые из S-лигниновых звеньев, а гваяколы – продукты, получаемые из G-лигниновых звеньев. Реакции термохимического преобразования лигнина в биомассе активны в широком диапазоне температур и высвобождают фенольные компоненты. Фенол, анизол (метоксибензол), 2,6-диметоксифенол, 4-(3-гидрокси-1-3-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)-акриламид пропенил)фенол И ЭТО отобранные представители этих соединений. Также выделяются лигнины с высокой молекулярной массой (HMWL), и здесь рассматривается только один компонент — $C_{24}H_{28}O_4$.

Несколько экспериментальных данных способствовали определению двухэтапного кинетического механизма разложения танина (TANN), представленного в таблице 4.2. Полимерное промежуточное соединение (ITANN: C₈H₄O₄, 3,5-дигидроксибензофуранон) это объединённая группа веществ, участвующих в реакциях карбонизации. Как показано в таблице 4.2,

142

дегидратация триглицеридов (TGL) рассматривается как одностадийный процесс, при котором выделяется акролеин (C₂H₃CHO) вместе с двумя жирными кислотами и одним альдегидом без значительного остатка. Объединённая группа (FFA: C₁₈H₃₂O₂) представляет собой смесь свободных жирных кислот.



в) Многоступенчатый кинетический механизм процессов превращения лигнина.

Рисунок 4.2 – Многоступенчатый кинетический механизм процессов переработки кокосового волокна [183-186]

Таблица 4.2 – Многоступенчатая кинетическая схема гидротермальной переработки кокосового волокна [183-187]

N⁰	Реакция	Кинетические параметры [с-1]		
	Целлюлоза			
1	$CELL \rightarrow CELLA$	$k_1 = 1.5 \cdot 10^{14} \cdot exp(-47000/RT)$		
2	CELLA $\rightarrow 0.9$ GLC	$k_2 = 2.0 \cdot 10^{11} \cdot exp(-123500/RT)$		
3	$CELL \rightarrow 5 H_2O + 6 CHAR$	$k_3 = 6.0 \cdot 10^7 \cdot exp(-31000/RT)$		
	CELLA \rightarrow 0.4 HAA + 0.05 GLYOX +			
	$0.15 \text{ CH}_3 \text{CHO} + 0.25 \text{ HMFU} + 0.35$			
1	$ALD3 + 0.15 CH_3OH + 0.3 CH_2O +$	$k_{1} = 2.5 \cdot 10^{6} \cdot evp(-19100/RT)$		
4	$0.61 \text{ CO} + 0.36 \text{ CO}_2 + 0.05 \text{ H}_2 + 0.93$	$K_4 = 2.5 10 \exp(-19100/KT)$		
	$H_2O + 0.02 \ HCOOH + 0.05 \ C_3H_6O_2 + \\$			
	$0.052 \text{ CH}_4 + 0.467 \text{ CHAR}$			
	Гемицеллюлоз	a		
5	$GMSW \rightarrow 0.9 \text{ HCE1} + 0.1 \text{ HCE2}$	$k_5 = 1 \cdot 10^{10} \cdot exp(-31000/RT)$		
6	$XYHW \rightarrow 0.85 \text{ HCE1} + 0.15 \text{ HCE2}$	$k_6 = 1 \cdot 10^{10} \cdot exp(-28500/RT)$		
	$\text{HCE1} \rightarrow 0.915 \text{ XYLAN} + 0.09 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_2$			
7	$+ 0.01 \text{ GLYOX} + 0.02 \text{ FURF} + 0.1 \text{ H}_2\text{O}$	$k_7 = 1.2 \cdot 10^3 \cdot exp(-11000/RT)$		
	$+ 0.01 H_2 + 0.01 CO$			
	$HCE1 \rightarrow 0.4 H_2O + 0.8 CO_2 + 0.05$			
8	$HCOOH + 1.6 CO + 1.25 H_2 + 0.3$	$k_{0} = 7.10^{-1} \cdot \exp(-3000/\text{RT})$		
0	$CH_2O + 0.625 \ CH_4 + 0.375 \ C_2H_4 + \\$	$K_8 = 7.10 \exp(-5000/KT)$		
	0.875 CHAR			
	$HCE2 \rightarrow 0.2 H_2O + CO + 0.675 CO_2 +$			
	$0.4 \text{ CH}_2\text{O} + 0.1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0.05 \text{ HAA} +$			
9	0.35ACAC + 0.025 HCOOH + 0.25 CH ₄	$k_9 = 5 \cdot 10^9 \cdot exp(-31500/RT)$		
	$+ 0.3 \text{ CH}_3\text{OH} + 0.225 \text{ C}_2\text{H}_4 + 0.725 \text{ H}_2$			
	+ 0.634 CHAR			
	Лигнины	1		
N⁰	Реакция	Кинетические параметры [с ⁻¹]		
----------------------	---	--	--	--
10	$LIGC \rightarrow 0.7 LIGCC + 0.043$			
	COUMARYL + 0.2 PHENOL + 0.04			
	$C_2H_4 + H_2O + 0.7 \ H_2 + 0.01 \ CH_2O +$	$k_{10} = 10^{11} \cdot exp(-37200/RT)$		
	1.02 CO + 0.1 CH ₄			
	+ 0.1 CHAR			
	$LIGH \rightarrow 1.1 \ LIGOH + 0.01 \ ALD3 +$			
11	$0.01 \ C_2 H_4 + 0.318 \ HAA + 0.01 \ CO +$	$k_{11} = 6.7 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-37500/RT)$		
	0.01 H ₂			
12	$LIGO \rightarrow 1.105 \ LIGOH + 0.1 \ CO_2$	$k_{12} = 3.3 \cdot 10^8 \cdot \exp(-25500/RT)$		
	$LIGCC \rightarrow 0.25 \text{ COUMARYL} + 0.2$			
12	PHENOL + 1.823 HAA + 0.7 H ₂ O +	$1_{\rm r} = 10^4 \exp(-24800/\rm{DT})$		
15	$0.65 \ CH_4 + 0.6 \ C_2H_4 + H_2 + 1.8 \ CO +$	$K_{13} = 10^{-24800/K1}$		
	0.01 CHAR			
	$LIGOH \rightarrow 0.2 LIG + 0.1 H_2O + 0.1 CH_4$			
14	$+ 0.1 \text{ CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ H}_2 + 0.2 \text{ CO}_2 + 0.15$	$k_{11} = 10^8 \exp(-30000/\text{RT})$		
17	$CO + 0.15 HCOOH + 0.02 C_2H_4 + 0.798$	$K_{14} = 10^{\circ} \exp(-50000/101)$		
	HMWL + 0.1 ACROL + 0.01 CHAR			
15	$LIG \rightarrow 0.7 FE2MACR + 0.3 ANISOLE$	$k_{12} = 1.5 \cdot 10^3 \cdot \exp(-12000/\text{BT})$		
15	+ 0.6 CO + 0.3 CH ₃ CHO	$K_{15} = 1.5 10 \exp(-12000/RT)$		
	$LIG \rightarrow 0.6 \text{ H}_2\text{O} + 2.6 \text{ CO} + 1.1 \text{ CH}_4 +$			
16	$0.4 \text{ CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 + 0.4 \text{ CH}_3\text{OH} +$	$k_{16} = 10^7 \cdot exp(-24300/RT)$		
	4.5 CHAR			
Остальные компоненты				
17	$TANN \rightarrow PHENOL + CO + H_2O +$	$k_{17} = 2.10^{1} \cdot \exp(-10000/\text{RT})$		
1/	ITANN			
18	$ITANN \rightarrow 5 CHAR + 3 CO + H_2O + H_2$	$\overline{k_{18}} = 10^3 \cdot \exp(-25000/RT)$		
19	$TGL \rightarrow ACROL + 2.943 FFA$	$k_{19} = 7 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-45700/RT)$		

Таким образом, было описано 19 уравнений химических реакций, отражающих кинетику гидролиза кокосового волокна.

4.2 Математическое моделирование процесса гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна

В данном исследовании состав кокосового волокна следующий: целлюлоза (43%), гемицеллюлоза (16%), лигнин (35%), танин (2.1%), зола и влага (2.9%). Поскольку танин полностью растворяется в воде при повышенных температурах и не обнаруживается в твёрдом остатке на стадии осаждения гемицеллюлозы, математическая модель учитывает только три основных компонента – целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин. Для оценки моделирования полученные данные адекватности 0 выходах этих компонентов сравнивались с экспериментальными значениями. Вещества, отсутствующие в библиотеке программного пакета Unisim Design R500, были описаны в виде псевдокомпонентов на основе их молекулярной массы и плотности (кг/м³). Процедура создания псевдокомпонента показана на рисунке 4.3.

A Simulation Basis Manager		Nolid - CELL*	- • •
Hypothetical <u>G</u> roups View Add Add Crude Hypos Delete Translocate Import Export	Hypothetical Quick Reference Hypo Name 3-Hydroxypropanal* CELL* GMSW* XYHW* LIGH* LIGC* LIGO* TANN* TGL* CELLA* GLC* HCE1*	Solid Properties Molecular Weight Solid Density [kg/m3] Diameter [mm] Sphericity Area/Unit Vol [m2/m3] Coal <u>A</u> nalysis (Mass Perc Carbon Hydrogen Nitrogen Oxygen Sulphur Chlorine	162.14 1520.00 1.00000 1.000 5999.99964 ent Basis) 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
Components Fluid Pkgs Hypotheticals Hypo C Enter PVT Environment	Other ID Props Point Estimate Unknown Prop	<empty> TDep PSD Coal 28 Edit Properties</empty>	

Рисунок 4.3 – Физико-химические свойства экстрагируемых веществ

В этом исследовании для моделирования процесса использовалось уравнение состояния Пенга-Робинсона-Стрижека-Веры (PRSV). Это уравнение позволяет прогнозировать поведение реальных, неидеальных, многокомпонентных смесей без электролита и учитывает наличие сверхкритического диоксида углерода и многополярность компонентов системы. Выбор уравнения состояния показан на рисунке 4.4.

Fluid Package: Basis-1	
Property Package Selection Margules MBWR NBS Steam NRTL OLL_Electrolyte Peng-Robinson PR-Twu PR-Twu PR-Twu PSSV REFPROP Schlumberger Black Oil	Enthalpy Method Option © Equation of State C Lee-Kesler
< >	Corrected Chueh and Prausnitz correlation
Component List Selection Hydrothermal View	Advanced Thermodynamics Switch To UniSim Thermo Import UniSim Thermo Regression Export
Set Up Parameters Parameters2 Binary Coeffs St	tab Test Phase Order Rxns Tabular Notes
Delete Name Basis-1 Property Pkg	PRSV Edit Properties

Рисунок 4.4 – Выбор уравнения состояния

Реакции в процессе гидротермальной экстракции компонентов кокосового волокна определяются на основе стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций и кинетических коэффициентов (k₁-k₁₉), соответствующих реакциям, перечисленным в таблице 4.2.

△ Simulation Basis Manager	Xinetic Reaction: Rxn-4				
Rxn Components Reactions	Stoichiometry and Rate Info				
CALCIUM OXIDE A Rxn-1	Component Mole Wt.	Stoich Coeff	Fwd Order	Rev Order	^
H2O Rxn-2	Glyoxal 58.037	0.050	0.00	0.00	
Carbon Rxn-3	AcetAldehy 44.054	0.150	0.00	0.00	
Glyoxal Rxn-4	5-(HYDRO) 126.110	0.250	0.00	0.00	
Furfural Rxn-5	Propanal 58.080	0.350	0.00	0.00	
5-(HYDROXYMET) Rxn-b	Ethanol 46.070	0.150	0.00	0.00	
AceticAcid Rxn-7	Eormaldob 20.026	0 200	0.00	0.00	×
Acrolein M-PH-Ethe LippeirAc			0.00000 05 kJ/kgmole		
Acetaldeh Forward Reaction Equa Methanol A I 1.5000e+014 r = Formaldet E 47000 k = k Ethanol B 0.00000 k' = k' =	OleicAc tAldeh thanol middet micAcit Forward Reaction Equation Help micAcit A 1.5000e+014 r = k*f(Basis) - k*f(Basis) k = A* exp {-E / RT }*T ^B k = A* exp {-E / RT }*T ^B				
Add Co Reverse Reaction T in A' <empty> Compone B' <empty></empty></empty>	Add Co Add Co A' <empty> E' <empty> B' <empty> Component Maps Jser Properties</empty></empty></empty>				rties
Enter PVStoichiometry Basis Parame Delete Name Rxn-1	Ready	J F	Return to Simulat	tion Environment.	

Рисунок 4.5 – Настройка кинетики реакции

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна представлена на рисунке 4.6. Моделирование гидротермального процесса экстракции компонентов кокосового волокна проводится на основе того, что процесс состоит из двух последовательных этапов:

- Первый этап включает только реакции гидролиза гемицеллюлозы, танина и триглицеридов.

- Второй этап включает гидролиз лигнина и целлюлозы.

На первом этапе процесса в реактор-1 загружают воду и кокосовое волокно. Смесь нагревают до температуры реакции за счет подачи потока энергии Э-4. Поток CO_2 из резервуара с жидким CO_2 охлаждают до температуры ниже -2°C с помощью теплообменника-1 для поддержания жидкого состояния. Затем CO_2 подают в насос-1, где его сжимают и направляют в теплообменник-2 для нагрева до сверхкритических параметров перед вводом в реактор-1. Смесь, полученную после окончания реакции в реакторе-1, охлаждают до 30°C и сбрасывают давление до атмосферного. Далее проводят фильтрацию для разделения гемицеллюлозы (в жидкой фазе) и твёрдого остатка. Непрореагировавший осадок направляют на второй этап процесса для последующего разделения лигнина и целлюлозы.

На втором этапе полученный твердый осадок загружают в реактор-2 с этанолом (95%). Для достижения температуры реакции в систему подают тепловую энергию (поток Э-9). Поток CO_2 из резервуара с жидким CO_2 охлаждается до температуры ниже -2°C с помощью теплообменника-4 для поддержания жидкого состояния. Затем CO_2 подают в насос-2, где его сжимают и направляют в теплообменник-5 для нагрева до параметров, обеспечивающих переход в сверхкритическое состояние перед вводом в реактор-2. Смесь, полученную после окончания реакции в реакторе-2, охлаждают до 30°C и снижают давление до атмосферного. Смесь продуктов фильтруется для разделения лигнина (в жидкой фазе) и целлюлозы (твердый остаток).



Рисунок 4.6 – Принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна

Для моделирования гидротермального реактора объёмом 300 мл с перемешиванием выбрана модель реактора CSTR. Чтобы обеспечить сходимость модели CSTR, необходимо предоставить кинетические данные реакции, как показано на рисунках 4.7 и 4.8. Состав потока сырья и состав потока твёрдого продукта после каждой стадии разделения показаны на рисунках 4.9 и 4.10.

💽 Reactor-1 - Hemico	ellulose				
Rating	Geometry				
Sizing	Overtical Orientation: Overtical Orientation				
Nozzles	O Sphere Diameter [m] 0.0600				
Heat Loss	Height [m] 0.1160				
Í	A Reaction Set: Hemicellulose				
	Name Hemicellulose				
	Set Info				
	Set Type Kinetic Ready	Advanced			
	Solver Method Auto Selected				
	Active List OK 🔺 Inactive List 🔺 Opera	tions Attached			
	Rxn-5 💟 Rxn-1	Reactor-1			
	Rxn-6 Rxn-2				
Design Reaction					
	View Active View Inactive Vi	ew Rxn Matrix			
Delete	Make Inactive -> <- Make Active				

Рисунок 4.7 – Настройка модели реактора CSTR для имитации стадии экстракции

гемицеллюлозы

😨 Reactor-2 - Lignin_	Cellulose	
Rating Sizing Nozzles Heat Loss	Geometry Orientation: Vertical Horizontal © Cylinder Volume [m3] 3.280e-004 © Sphere Diameter [m] 0.0600 Height [m] 0.1160	
	Advanced	
Design Reaction	Active List OK Inactive List Op Rxn-10 Rxn-10 Rxn-15 Rxn-15 Rxn-16 Rxn-11 Rxn-2 Rxn-3 View Active	View Rxn Matrix
Delete	Make Inactive -> <- Make Active	

Рисунок 4.8 – Настройка модели реактора CSTR для имитации стадии экстракции лигнина

и целлюлозы





Рисунок 4.9 – Схематическое изображение состава потока сырья и потока продуктов, состоящего из твёрдого остатка и гемицеллюлозы,



разделения лигнина и целлюлозы

Рисунок 4.10 – Схематическое изображение состава сырья и потока продукции во время моделирования процесса

На основе состава потока продукта, полученного в результате моделирования, рассчитывается эффективность разделения каждого компонента кокосового волокна – целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы. Содержание гемицеллюлозы в моделировании определяется с помощью компонента XYLAN, HCE1, HCE2 (таблица 4.2).

Содержание лигнина рассчитывается на основе компонентов LIGCC, LIGOH, LIG, HMWL и COUMARYL. Содержание целлюлозы определяется с использованием компонента CELLA.

Значения эффективности разделения, полученные в результате моделирования, сравниваются с экспериментальными результатами. Сравнение представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Таблица значений эффективности восстановления целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы в экспериментах и при моделировании

TC	Выход при разделении (%)		Относительная
Композиция	Эксперимент	Моделирование	погрешность δ ₃ (%)
Гемицеллюлоза	80.10	83.09	3.74
Лигнин	65.46	67.83	3.62
Целлюлоза	90.02	93.56	3.93

Моделирование процесса биомассы разделения С ПОМОЩЬЮ программного пакета Unisim Design R500 в рамках данного исследования позволило получить надёжные результаты. Средняя относительная погрешность между экспериментальными данными И результатами моделирования составила 5%, что свидетельствует о хорошей точности. В ходе моделирования также были проанализированы взаимосвязи между кинетическими параметрами реакции условиях гидротермального В разделения биомассы при температуре ниже 120°C с использованием смеси этанола, воды и сверхкритического СО₂ в качестве сорастворителя.

Для разделения гемицеллюлозы были использованы кинетические параметры k_5 , k_6 , k_7 , k_8 , k_9 , k_{17} , k_{18} и k_{19} .

Для разделения лигнина и целлюлозы были задействованы кинетические параметры k₁, k₂, k₁₀, k₁₁, k₁₂, k₁₃ и k₁₄.

Эти кинетические параметры соответствуют реакциям гидролиза биомассы, которые происходили в конкретных условиях этого исследования.

С помощью схематической модели процесса экстракции биомассы в экстракторе объёмом 300 мл, разработанной в программном пакете Unisim Design, была проведена оценка пилотной установки для экстракции биомассы объёмом 30 л. На рисунке 4.11 показан материальный баланс процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна с реактором объемом 30 л.



Рисунок 4.11 - Материальный баланс процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна с реактором объемом 30 л

Модель, разработанная в программном пакете Unisim Design, помогает определить рабочие параметры пилотной установки для экстракции

гемицеллюлозы, лигнина и целлюлозы из кокосового волокна. Эта модель позволяет масштабировать производство. Выход гемицеллюлозы, лигнина и целлюлозы с 30-литрового пилотного завода составил 0.25 кг/ч, 0.46 кг/ч и 0.81 кг/ч соответственно.

Моделирование в Unisim Design позволило определить энергозатраты процесса переработки кокосового волокна. Так на лабораторной установке в 300 мл реакторе при переработке 10 г кокосового волокна потребляется 0.86 кВт·ч электроэнергии, тогда как при масштабировании и проведении процесса на 30-литровом реакторе и переработке 1 кг кокосового волокна требуется 23.5 кВт·ч. Это говорит о низких энергозатратах на процесс переработки кокосового волокна с использованием гидротермального разделения.

Выводы по главе 4

В этой главе для моделирования гидротермального процесса была предложена обобщённая модель состава биомассы. Химические реакции, происходящие во время гидротермальной обработки, и их кинетические параметры были определены на основе опубликованных научных данных и экспериментальных условий данного исследования.

Программный Unisim Design R500 пакет использовался ЛЛЯ моделирования процесса разделения биомассы из кокосового волокна, предполагающего двухэтапное разделение. Результаты моделирования были подтверждены путём сравнения эффективности извлечения гемицеллюлозы, и целлюлозы с экспериментальными лигнина данными. Результаты продемонстрировали высокую надёжность с относительно небольшой погрешностью менее 5%. Кроме того, моделирование позволило выявить и оценить ключевые реакции, происходящие во время гидротермального процесса при температуре около 120°С в присутствии воды, этанола и сверхкритического СО₂ в качестве растворителей.

Заключение

1. Проведены экспериментальные исследования процесса экстракции лигнина из кокосового волокна с использованием химических методов. Разработано 5 методов экстракции (М1-М5), включающие варьирование: экстрагентов (этанол, толуол и 1,4-диоксан, гидроксид натрия), физических воздействий (нагрев), механических методов активации сырья (интенсивное перемешивание, обработка ультразвуком), осадителей (серная кислота, вода, диэтиловый эфир), способов сушки (тепловая, сублимационная). Наибольший выход был получен с использованием этанола и гидроксида натрия и составил 34%. Экстрагированный лигнин был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии, ¹Н ЯМР-спектроскопии и термогравиметрического метода анализа.

2. Разработан гидротермальный метод разделения кокосового волокна, в том числе с использованием этанола И сверхкритического CO_2 . Продемонстрирована эффективность разделения компонентов кокосового волокна: гемицеллюлозы, лигнина и целлюлозы, с использованием разработанного метода. Показано влияние технологических параметров (температуры, количество оборотов мешалки, времени, соотношения вода: волокно, введение СК СО₂) на выход компонентов. Наибольший выход гемицеллюлозы составил 80% и был получен при введении СК СО₂, давлении 120 бар, количества оборотов мешалки 200 об/мин; времени процесса 15 мин; размера исходного кокосового волокна 0.1 мм, соотношения вода: волокно 20:1. Максимальный выход лигнина составил 65% и был получен при проведении процесса в присутствии C_2H_5OH и СК CO_2 и параметрах: T=110°C, P = 120 бар, t=15 мин. Выход целлюлозы составил 90% и был получен при последовательном воздействии растворами NaClO₂ и HCl, NaOH и H₂O₂. Метод является экологически безопасным, высокоэффективным и обладает промышленного большим потенциалом применения. Структура для экстрагированных компонентов была проанализирована, и проведено

сравнение с коммерческими образцами для оценки их чистоты. Результаты подтверждают, что компоненты биомассы (гемицеллюлоза, лигнин и целлюлоза), полученные в ходе исследования, имеют схожую структуру с коммерческими и описанными в научной литературе образцами.

3. Проведены экспериментальные исследования процесса кислотного гидролиза целлюлозы для получения наноцеллюлозы. С использованием лазерной дифракции установлено, что частицы НКЦ преимущественно имеют размер от 30 до 50 нм. С использованием ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что полученная НКЦ имеет пики поглощения, характерные для коммерческих образцов целлюлозы.

4. Разработаны методы получения гибридных аэрогелей с добавлением лигносульфоната, лигнина, наноцеллюлозы. Получены следующие гибридные аэрогели: аэрогель на основе диоксида кремния и лигносульфоната (метод 1), аэрогель на основе хитозана и лигнина (метод 2), аэрогель на основе альгината и лигнина (метод 3), аэрогель на основе диоксида кремния и лигнина (метод 4), аэрогель на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы (метод 5). В ряде случаем гибридные аэрогели продемонстрировали значительные улучшения структурных свойств (увеличение удельной площади поверхности, объема пор, уменьшение усадки). ИК-Фурье-спектроскопия подтвердила успешную интеграцию лигнина и наноцеллюлозы в структуры аэрогелей.

5. Разработаны химические солнцезащитные фильтры с лигнином. Установлено, что лучшими показателями SPF обладают образцы, полученные с использованием лигнина M2. Увеличение концентрации лигнина в образцах позволяет увеличить значение SPF. Кроме того, установлено, что фактор защиты от солнца увеличивается при воздействии ультрафиолетового излучения. При концентрации лигнина M2 4% в начальный момент показатель SPF составил 36.1. После УФ воздействия в течение 70 мин показатель SPF составил 90.

6. Разработана математическая модель процесса гидротермальной экстракции ценных компонентов кокосового волокна в пакете программ

Unisim Design R500. Предложена кинетическая модель многоступенчатой реакции гидролиза кокосового волокна. Разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса. Относительная ошибка между физическими и вычислительными экспериментами составила не более 5%.

7. Проведено масштабирование процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна и осуществлен расчет материального баланса для пилотной установки с реактором объёмом 30 л.

Список литературы

1. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств. Москва: Мир, 1985. 251 с.

2. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Марков Е. П. Системный анализ процессов химической технологии: Применение метода нечетких множеств: монография. Москва: Издательство «Наука», 1986. 359 с.

3. Bledzki A. K., Mamun A. A., Volk J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties // Composites Science and Technology. – 2010. – Vol. 70. – N_{2} 5. – P. 840-846.

4. Goncalves F. A. et al. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies // Fuel. -2014. - Vol. 131. - P. 66-76.

5. Puspaningrum T. et al. Physical and mechanical properties of binderless medium density fiberboard (MDF) from coconut fiber // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – Vol. 472. – P. 012011.

6. Lebedeva D., Hijmans S., Mathew A. P., Subbotina E., Samec J. S. Waste-to-fuel approach: valorization of lignin from coconut coir pith // ACS Agric. Sci. Technol. -2022. - Vol. 2. - N 2. - P. 349-358.

Sousa Nascimento L. et al. Development of a phosphorous-based biorefinery process for producing lignocellulosic functional materials from coconut wastes // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 239. – P. 124300.

8. Rao J., Lv Z., Chen G., Peng F. Hemicellulose: Structure, chemical modification, and application // Progress in Polymer Science. – 2023. – Vol. 140. – P. 101675.

9. Wan Q. et al. The application of process simulations in lignocellulosic biorefinery: a review // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. -2024. - Vol. 18. - No 2. - P. 617-638.

10. Алешина Л. А. и др. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 5-36.

11. Liu W. et al. Cellulose nanopaper: fabrication, functionalization, and applications // Nano-Micro Letters. -2022. - Vol. 14. $- N_{2}$ 1. - P. 104.

12. Hsieh Y., Harris P. Xylans of red and green Algae: what is known about their structures and how they are synthesised // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – No 2. – P. 354.

13. Meshitsuka G., Chemical Structures of Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin /
G. Meshitsuka, A. Isogai // In: Chemical Modification of Lignocellulosic Materials
/ ed. by T. P. Nevell, S. H. Zeronian. – New York : Marcel Dekker, 2017. – P. 11–
34.

14. Grisel M., Aguni Y., Renou F., Malhiac C. Impact of fine structure of galactomannans on their interactions with xanthan: Two co-existing mechanisms to explain the synergy // Food Hydrocolloids. -2015. - Vol. 51. - P. 449-458.

 Феофилова Е. П., Мысякина И. С. Лигнин: химическое строение, биодеградация, практическое использование (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 559-569.

16. Li C. et al. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115. – № 21. – P. 11559-11624.

17. Orella M. J. et al. Lignin-KMC: A toolkit for simulating lignin biosynthesis // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2019. – Vol. 7. – № 22. – P. 18313-18322.

18. Sagues W. J., Bao H., Nemenyi J. L., Tong Z. Lignin-first approach to biorefining: Utilizing Fenton's reagent and supercritical ethanol for the production of phenolics and sugars // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2018. – Vol. 6. – N_{2} 4. – P. 4958-4965.

19. Gall D. L. et al. In Vitro Enzymatic Depolymerization of Lignin with Release of Syringyl, Guaiacyl, and Tricin Units // Applied and Environmental Microbiology. –
2018. – Vol. 84. – № 3. – P. e02076-17

20. Van Parijs F. R. et al. Modeling lignin polymerization. I. Simulation model of dehydrogenation polymers // Plant Physiology. $-2010. - Vol. 153. - N \ge 3. - P. 1332-1344.$

21. Nishimura H. et al. Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – P. 6538.

22. Anderson E. M. et al. Differences in S/G ratio in natural poplar variants do not predict catalytic depolymerization monomer yields // Nature Communications. – 2019. – Vol. 10. – N_{2} 1. – P. 2033.

23. Singh P., Dubey P., Younis K., Yousuf O. A review on the valorization of coconut shell waste // Biomass Conv. Bioref. – 2022. – Vol. 14. – P. 8115–8125.

24. Ioelovich M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review // BioResources. -2008. - Vol. 3. - No 4. - P. 1403-1418.

25. Wang S., Lu A., Zhang L. Recent advances in regenerated cellulose materials // Progress in Polymer Science. – 2016. – Vol. 53. – P. 169-206.

26. Zaman A. et al. Preparation, properties, and applications of natural cellulosic aerogels: a review // Energy and Built Environment. $-2020. - Vol. 1. - N \ge 1. - P.$ 60-76.

27. Кузнецов Б. Н., Чесноков Н. В. Новые методы переработки лигнина в низкомолекулярные органические соединения и нанопористые материалы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 6. – № 3. – С. 305-316.

28. Nan N., Hu W., Wang J. Lignin-based porous biomaterials for medical and pharmaceutical applications // Biomedicines. -2022. - Vol. 10. - No 4. - P. 747.

29. Ожимкова Е. В. Современные методы переработки растительной биомассы / Ожимкова Е. В., Ущаповский И. В. – Тверь: Тверской государственный технический университет, 2023. – 164 с.

30. Куликова М. В. и др. Растительная биомасса как сырье для производства продуктов основного органического синтеза // Химия И Технология Топлив И Масел. – 2022. – № 1(629). – С. 50-56.

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

Mankar A. R., Pandey A., Modak A., Pant K. Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances // Bioresource Technology. – 2021. – Vol. 334. – P. 125235.

33. Veluchamy C. Advanced pretreatment strategies for bioenergy production from biomass and biowaste. / Veluchamy C., Kalamdhad A., Gilroyed B.: Handbook of Environmental Materials Management. Springer, Cham., 2018. – 1-19 p.

34. Zakaria M. R., Fujimoto S., Hirata S., Hassan M. A. Ball milling pretreatment of oil palm biomass for enhancing enzymatic hydrolysis // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2014. – Vol. 173. – P. 1778-1789.

35. Duque A., Manzanares P., Ballesteros M. Extrusion as a pretreatment for lignocellulosic biomass: Fundamentals and applications // Renewable Energy. – 2017. – Vol. 114. – P. 1427-1441.

36. Kumar B. et al. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept // Fuel processing technology. – 2020. – Vol. 199. – P. 106244.

37. Yoo J., Alavi S., Vadlani P., Amanor-Boadu V. Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars // Bioresource technology. $-2011. - Vol. 102. - N_{\rm P} 16. - P. 7583-7590.$

38. Zheng J. et al. Enzymatic hydrolysis of steam exploded corncob residues after pretreatment in a twin-screw extruder // Biotechnology Reports. – 2014. – Vol. 3. – P. 99-107.

39. Karunanithy C., Muthukumarappan K. Optimization of alkali soaking and extrusion pretreatment of prairie cord grass for maximum sugar recovery by enzymatic hydrolysis // Biochemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 54. – N_{2} 2. – P. 71-82.

40. Budarin V. L. et al. Microwave assisted decomposition of cellulose: a new thermochemical route for biomass exploitation // Bioresource technology. -2010. - Vol. $101. - N_{2} 10. - P. 3776-3779.$

41. Li H. et al. Microwave irradiation–A green and efficient way to pretreat biomass // Bioresource technology. – 2016. – Vol. 199. – P. 34-41.

42. Rorke D. C., Suinyuy T. N., Kana E. G. Microwave-assisted chemical pretreatment of waste sorghum leaves: process optimization and development of an intelligent model for determination of volatile compound fractions // Bioresource Technology. – 2017. – Vol. 224. – P. 590-600.

43. Mikulski D., Klosowski G. Microwave-assisted dilute acid pretreatment in bioethanol production from wheat and rye stillages // Biomass and Bioenergy. – 2020. – Vol. 136. – P. 105528.

44. Ashokkumar M. The characterization of acoustic cavitation bubbles–an overview // Ultrasonics sonochemistry. – 2011. – Vol. 18. – N_{2} 4. – P. 864-872.

45. Luo J., Fang Z., Smith Jr R. L. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels // Progress in Energy and Combustion Science. – 2014. – Vol. 41. – P. 56-93.

46. Velmurugan R., Muthukumar K. Ultrasound-assisted alkaline pretreatment of sugarcane bagasse for fermentable sugar production: optimization through response surface methodology // Bioresource technology. – 2012. – Vol. 112. – P. 293-299.

47. Фролов В. В., Мозговой И. В. Ультразвуковая интенсификация химических процессов в потоке // Технические науки–от теории к практике. – 2013. – №
24. – С. 117-121.

48. Wang D. et al. Ultrasound promotes enzymatic reactions by acting on different targets: Enzymes, substrates and enzymatic reaction systems // International journal of biological macromolecules. – 2018. – Vol. 119. – P. 453-461.

49. Kunaver M., Jasiukaitytė E., Čuk N. Ultrasonically assisted liquefaction of lignocellulosic materials // Bioresource technology. – 2012. – Vol. 103. – \mathbb{N} 1. – P. 360-366.

50. Subhedar P. B., Ray P., Gogate P. R. Intensification of delignification and subsequent hydrolysis for the fermentable sugar production from lignocellulosic biomass using ultrasonic irradiation // Ultrasonics sonochemistry. – 2018. – Vol. 40. – P. 140-150.

51. Sheng Y. et al. Enzymatic conversion of pretreated lignocellulosic biomass: A review on influence of structural changes of lignin // Bioresource technology. – 2021. – Vol. 324. – P. 124631.

52. Rezania S. et al. Different pretreatment technologies of lignocellulosic biomass for bioethanol production: An overview // Energy and Built Environment. – 2020. – Vol. 199. – P. 117457.

53. Den W. et al. Lignocellulosic biomass transformations via greener oxidative pretreatment processes: access to energy and value-added chemicals // Frontiers in chemistry. -2018. - Vol. 6. - P. 141.

54. Woiciechowski A. L. et al. Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance–Conventional processing and recent advances // Bioresource technology. – 2020. – Vol. 304. – P. 122848.

55. Haque M. A. et al. Effect of dilute alkali on structural features and enzymatic hydrolysis of barley straw (Hordeum vulgare) at boiling temperature with low residence time // Journal of microbiology and biotechnology. – 2012. – Vol. 22. – $N_{\rm P}$ 12. – P. 1681-1691.

56. De Assis Castro R. C. et al. Alkaline deacetylation as a strategy to improve sugars recovery and ethanol production from rice straw hemicellulose and cellulose // Industrial crops and products. – 2017. – Vol. 106. – P. 65-73.

57. Cheah W. Y. et al. Pretreatment methods for lignocellulosic biofuels production: current advances, challenges and future prospects // Biofuel Research Journal. – $2020. - Vol. 7. - N_{\odot} 1. - P. 1115-1127.$

58. Baruah J. et al. Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products // Frontiers in Energy Research. – 2018. – Vol. 6. – P. 141.

59. Brodeur G. et al. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review // Enzyme research. – 2011. – Vol. 2011. – № 1. – P. 787532.

60. Cai C. M., Zhang T., Kumar R., Wyman C. E. THF co-solvent enhances hydrocarbon fuel precursor yields from lignocellulosic biomass // Green Chemistry. $-2013. - Vol. 15. - N_{2} 11. - P. 3140-3145.$

61. Meng X. et al. Chemical Transformations of Poplar Lignin during Cosolvent Enhanced Lignocellulosic Fractionation Process // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2018. – Vol. 6. – № 7. – P. 8711-8718.

62. Uppugundla N. et al. A comparative study of ethanol production using dilute acid, ionic liquid and AFEXTM pretreated corn stover // Biotechnology for biofuels. -2014. - Vol. 7. - P. 1-14.

63. Costa Sousa L. et al. Next-generation ammonia pretreatment enhances cellulosic biofuel production // Energy & Environmental Science. – 2016. – Vol. 9. – № 4. –
P. 1215-1223.

64. Rostagno M. A. et al. Subcritical and supercritical technology for the production of second generation bioethanol // Critical reviews in biotechnology. -2015. - Vol. 35. $- N_{2} 3. - P. 302-312$.

65. Parhi R., Suresh P. Supercritical fluid technology: A review // Journal of Advanced Pharmaceutical Science and Technology. – 2013. – Vol. 1. – \mathbb{N} 1. – P. 13-36.

66. Brunner G. Applications of supercritical fluids // Annual review of chemical and biomolecular engineering. $-2010. - Vol. 1. - N \ge 1. - P. 321-342.$

67. Raud M., Olt J., Kikas T. N2 explosive decompression pretreatment of biomass for lignocellulosic ethanol production // Biomass and Bioenergy. – 2016. – Vol. 90. – P. 1-6.

68. De Melo M., Silvestre A., Silva C. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology // The Journal of Supercritical Fluids. – 2014. – Vol. 92. – P. 115-176.
69. Serna L. D., Alzate C. O., Alzate C. C. Supercritical fluids as a green technology for the pretreatment of lignocellulosic biomass // Bioresource technology. – 2016. – Vol. 199. – P. 113-120.

70. Martínez C. M., Cantero D. A., Cocero M. Production of saccharides from sugar beet pulp by ultrafast hydrolysis in supercritical water // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 204. – P. 888-895.

71. Martínez C. M., Adamovic T., Cantero D. A., Cocero M. Scaling up the production of sugars from agricultural biomass by ultrafast hydrolysis in supercritical water // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – Vol. 143. – P. 242-250.

72. Jeong H., Park Y.-C., Seong Y.-J., Lee S. M. Sugar and ethanol production from woody biomass via supercritical water hydrolysis in a continuous pilot-scale system using acid catalyst // Bioresource Technology. – 2017. – Vol. 245. – P. 351-357.

73. Lari Z., Ahmadzadeh H., Hosseini M. Cell wall disruption: a critical upstream process for biofuel production // Advances in feedstock conversion technologies for alternative fuels and bioproducts. -2019. -P. 21-35.

74. Abushammala H., Mao J. A review on the partial and complete dissolution and fractionation of wood and lignocelluloses using imidazolium ionic liquids // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – N_{2} 1. – P. 195.

75. Sun J. et al. Efficient dehydration and recovery of ionic liquid after lignocellulosic processing using pervaporation // Biotechnology for biofuels. – 2017.
– Vol. 10. – P. 1-14.

76. Socha A. M. et al. Efficient biomass pretreatment using ionic liquids derived from lignin and hemicellulose // Proceedings of the national academy of sciences. – $2014. - Vol. 111. - N_{2} 35. - P. 3587-3595.$

77. Abbott A. P. et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // Chemical communications. $-2003. - N_{\rm P} 1. - P. 70-71.$

78. Chen Y., Mu T. Application of deep eutectic solvents in biomass pretreatment and conversion // Green Energy & Environment. – 2019. – Vol. 4 – N_{2} 2. – P. 95-115.

79. Pandey A., Pandey S. Solvatochromic probe behavior within choline chloridebased deep eutectic solvents: effect of temperature and water // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Vol. 118. – N_{2} 50. – P. 14652-14661. 80. Куликова М. В., и др. Механизмы низкотемпературных процессов конверсии биомассы (обзор) // Наногетерогенный катализ. – 2023. – Т. 8. – № 1. – С. 3-17.

81. Fang J., Zhan L., Ok Y. S., Gao B. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – Vol. 57. – P. 15-21.

82. Kumar M., Oyedun A. O., Kumar A. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – Vol. 81. – P. 1742-1770.

83. Wang C., Zhang W., Qiu X., Xu C. Hydrothermal treatment of lignocellulosic biomass towards low-carbon development: Production of high-value-added bioproducts // EnergyChem. – 2024. – Vol. 6. – N_{0} 6. – P. 100133.

84. Zhang S. et al. Hydrothermal carbonization for hydrochar production and its application // Biochar from biomass and waste. – 2019. – P. 275-294.

85. Gao N. et al. A new method combining hydrothermal carbonization and mechanical compression in-situ for sewage sludge dewatering: Bench-scale verification // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2019. – Vol. 139. – P. 187-195.

86. Güleç F. et al. Hydrothermal conversion of different lignocellulosic biomass feedstocks–Effect of the process conditions on hydrochar structures // Fuel. – 2021.
– Vol. 302. – P. 121166.

87. Rafieenia R. et al. Effect of aerobic pre-treatment on hydrogen and methane production in a two-stage anaerobic digestion process using food waste with different compositions // Waste Management. -2017. - Vol. 59. - P. 194-199.

88. Vats S. et al. Development of a microbial consortium for production of blend of enzymes for hydrolysis of agricultural wastes into sugars // Journal of Scientific & Industrial Research. – 2013. – Vol. 72. – P. 585-590.

89. Sánchez C. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi
// Biotechnology advances. – 2009. – Vol. 27. – № 2. – Р. 185-194.

90. Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J., Stroeve P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production // Industrial & engineering chemistry research. – 2009. – Vol. $48 - N \ge 8$. – P. 3713-3729.

91. Sun Y., Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review // Bioresource technology. -2002. - Vol. 83. - No 1. - P. 1-11.

92. Liu Z., Ran Y., Xi J., Wang J. Polymeric hybrid aerogels and their biomedical applications // Soft Matter. – 2020. – Vol. 16. – № 40. – P. 9160-9175.

93. Brinker C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. / Brinker C. J., Scherer G. W.x, Academic press, 2013. – 908 p.

94. Catauro M., Ciprioti S. V. Characterization of hybrid materials prepared by solgel method for biomedical implementations. A critical review // Materials. – 2021. – Vol. 14. – N_{2} 7. – P. 1788.

95. Milea C., Bogatu C., Duta A. The influence of parameters in silica sol-gel process // Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Series I-Engineering Sciences. $-2011. - Vol. 4. - N_{\odot} 1. - P. 53-66.$

96. Zhang X. et al. Double-cross-linking strategy for preparing flexible, robust, and multifunctional polyimide aerogel // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 381. – P. 122784.

97. Rezaei S., Zolali A. M., Jalali A., Park C. B. Novel and simple design of nanostructured, super-insulative and flexible hybrid silica aerogel with a new macromolecular polyether-based precursor // Journal of Colloid and Interface Science. – 2020. – Vol. 561. – P. 890-901.

98. Zhou L., Zhai Y.-M., Yang M.-B., Yang W. Flexible and tough cellulose nanocrystal/polycaprolactone hybrid aerogel based on the strategy of macromolecule cross-linking via click chemistry // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – N 18. – P. 15617-15627.

99. Moud A. A. Advanced cellulose nanocrystals (CNC) and cellulose nanofibrils (CNF) aerogels: Bottom-up assembly perspective for production of adsorbents // International Journal of Biological Macromolecules. – 2022. – Vol. 222. – P. 1-29.

100. Fijalkowski M. et al. Flexible hybrid and single-component aerogels: synthesis, characterization, and applications // Langmuir. – 2023. – Vol. 39. – № 47. – P. 16760-16775.

101. Меньшутина Н., и др. Процессы получения частиц аэрогелей на основе альгината натрия с использованием сверхкритической сушки в аппаратах различного объема // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2017. – Т. 12. – № 2. – С. 35-48.

102. Özbakır Y., Erkey C. Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica alcogels // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 98. – P. 153-166.

103. Baetens R., Jelle B. P., Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review // Energy and buildings. $-2011. - Vol. 43. - N_{\text{O}} 4. - P. 761-769.$

104. Robitzer M. et al. Nanostructure of calcium alginate aerogels obtained from multistep solvent exchange route // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – № 21. – P. 12547-12552.

105. Alnaief M., Alzaitoun M., García-González C. A., Smirnova I. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate // Carbohydrate Polymers. – 2011. – Vol. 84. – N_{2} 3. – P. 1011-1018.

106. Angelescu D. G., Anastasescu M., Anghel D. F. Synthesis and modeling of calcium alginate nanoparticles in quaternary water-in-oil microemulsions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol. 460. – P. 95-103.

107. Şahin İ. et al. Kinetics of supercritical drying of gels // Gels. – 2017. – Vol. 4. – N_{2} 1. – P. 3.

108. García-González C. A., Alnaief M., Smirnova I. Polysaccharide-based aerogels-Promising biodegradable carriers for drug delivery systems // Carbohydrate polymers. $-2011. - Vol. 86. - N_{2} 4. - P. 1425-1438.$

109. Ciftci D. et al. Lupin hull cellulose nanofiber aerogel preparation by supercritical CO₂ and freeze drying // The Journal of Supercritical Fluids. -2017. - Vol. 127. - P. 137-145.

110. Subrahmanyam R. et al. On the road to biopolymer aerogels-Dealing with the solvent // Gels. -2015. - Vol. 1. $- N_{2} 2$. - P. 291-313.

111. Leventis N. Three-dimensional core-shell superstructures: mechanically strong aerogels // Accounts of Chemical Research. $-2007. - Vol. 40 - N_{\odot} 9. - P. 874-884.$ 112. Cashman J., Nguyen B., Dosa B., Meador M. Flexible Polyimide Aerogels Derived from the Use of a Neopentyl Spacer in the Backbone // ACS Appl. Polym. Mater. $-2020. - Vol. 2. - N_{\odot} 6. - P. 2179-2189.$

113. Rege A. et al. Correlating synthesis parameters to morphological entities: predictive modeling of biopolymer aerogels // Materials. – 2018. – Vol. 11. – N_{2} 9. – P. 1670.

114. Rege A. et al. Microstructural and mechanical characterization of carbon aerogels: an in-situ and digital image correlation-based study // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 529. – P. 119568.

115. Rege A., Aney S., Milow B. Influence of pore-size distributions and pore-wall mechanics on the mechanical behavior of cellular solids like aerogels // Physical Review E. -2021. - Vol. 103. - N = 4. - P. 043001.

116. Qian Z., Wang Z., Zhao N., Xu J. Aerogels derived from polymer nanofibers and their applications // Macromolecular Rapid Communications. $-2018. - Vol. 39. - N_{\text{D}} 14. - P. 1700724.$

117. Ghaffari-Mosanenzadeh S. et al. Recent advances in tailoring and improving the properties of polyimide aerogels and their application // Advances in Colloid and Interface Science. – 2022. – Vol. 304. – P. 102646.

118. Muñoz-Ruíz A. et al. Synthesis and characterization of a new collagen-alginate aerogel for tissue engineering // Journal of Nanomaterials. – 2019. – Vol. 2019. – N $ext{1}$ 1. – P. 2875375.

119. Ali A., Baheti V., Militky J. Energy harvesting performance of silver electroplated fabrics // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 231. – P. 33-40.

120. Amor N., Noman M. T., Petru M. Prediction of methylene blue removal by nano TiO₂ using deep neural network // Polymers. $-2021. - Vol. 13. - N_{2} 18. - P.$ 3104.

121. Long S. et al. Biomass-derived, multifunctional and wave-layered carbon aerogels toward wearable pressure sensors, supercapacitors and triboelectric nanogenerators // Nano Energy. – 2021. – Vol. 85. – P. 105973.

122. Riffat S. B., Qiu G. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings // International Journal of Low-Carbon Technologies. -2013. - Vol. 8. - No 1. - P. 1-6.

123. Zorić M. et al. Supercritical CO₂ extracts in cosmetic industry: Current status and future perspectives // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2022. – Vol. 27. – P. 100688.

124. Arumugham T. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of plant phytochemicals for biological and environmental applications – A review // Chemosphere. – 2021. – Vol. 271. – P. 129525.

125. Singh S. et al. Supercritical fluid extraction (SCFE) as green extraction technology for high-value metabolites of algae, its potential trends in food and human health // Food Research International. -2021. - Vol. 150. - P. 110746.

126. Lefebvre T., Destandau E., Lesellier E. Selective extraction of bioactive compounds from plants using recent extraction techniques: A review // Journal of Chromatography A. – 2021. – Vol. 1635. – P. 461770.

127. Banafi A. et al. Modeling of supercritical fluid extraction bed: A critical review
// Chemical Engineering Research and Design. – 2023. – Vol. 193. – P. 685-712.

128. Promraksa A., Siripatana C., Rakmak N., Chusri N. Modeling of supercritical CO₂ extraction of palm oil and tocopherols based on volumetric axial dispersion // The Journal of Supercritical Fluids. – 2020. – Vol. 166. – P. 105021.

129. Toledo F. R., del Valle J. M., Opazo Á. P., Núnez G. A. Supercritical CO_2 extraction of pelletized oilseeds: Representation using a linear driving force model with a nonlinear sorption isotherm // Journal of Food Engineering. – 2021. – Vol. 288. – P. 110241.

130. Ortiz F. J. G., Kruse A. The use of process simulation in supercritical fluids applications // Reaction Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 5. – № 3. – P. 424-451.

131. Coniglio L. et al. Biodiesel via supercritical ethanolysis within a global analysis "feedstocks-conversion-engine" for a sustainable fuel alternative // Progress in Energy and Combustion Science. -2014. - Vol. 43. - P. 1-35.

132. Hatami T., Johner J. C. F., Kurdian A. R., Meireles M. A. A. A step-by-step finite element method for solving the external mass transfer control model of the supercritical fluid extraction process: A case study of extraction from fennel // The Journal of Supercritical Fluids. -2020. - Vol. 160. - P. 104797.

133. De Melo M. et al. Scale-up studies of the supercritical fluid extraction of triterpenic acids from Eucalyptus globulus bark // The Journal of Supercritical Fluids. – 2014. – Vol. 95. – P. 44-50.

134. Guardo Zabaleta A. d. J. Computational fluid dynamics studies in heat and mass transfer phenomena in packed bed extraction and reaction equipment: special attention to supercritical fluids technology. / Guardo Zabaleta A. d. J. – Universitat Politècnica de Catalunya. – 2007. – 94 p.

135. Cabeza A., Sobrón F., García-Serna J., Cocero M. Simulation of the supercritical CO_2 extraction from natural matrices in packed bed columns: User-friendly simulator tool using Excel // The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – Vol. 116. – P. 198-208.

136. Rai A., Bhargava R., Mohanty B. Simulation of supercritical fluid extraction of essential oil from natural products // Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants. -2017. - Vol. 5. - P. 1-9.

137. Huang Z., Shi X., Jiang W. Theoretical models for supercritical fluid extraction // Journal of Chromatography A. – 2012. – Vol. 1250. – P. 2-26. 138. Franken H., Knoetze J., Schwarz C. Influence of fluid properties on the hydrodynamics and operability of a countercurrent supercritical packed column // Chemical Engineering Research and Design. – 2020. – Vol. 159. – P. 592-604.

139. Del Valle J. M., Núñez G. A., Díaz J. F., Gelmi C. A. Radial Variations in Axial Velocity Affect Supercritical CO2 Extraction of Lipids from Pre-pressed Oilseeds // Food Engineering Reviews. – 2021. – Vol. 13. – P. 185-203.

140. Del Valle J. M., Calderón D., Núñez G. A. Pressure drop may negatively impact supercritical CO_2 extraction of citrus peel essential oils in an industrial-size extraction vessel // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – Vol. 144. – P. 108-121.

141. Del Valle J. M. Extraction of natural compounds using supercritical CO_2 : Going from the laboratory to the industrial application // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 96. – P. 180-199.

142. May Lin T., Siew Ping T., Saptoro A., Freddie P. Mass transfer coefficients and correlation of supercritical carbon dioxide extraction of Sarawak black pepper // International Journal of Food Engineering. -2013. - Vol. 10. - No 1. - P. 1-15.

143. Comerlatto A., Voll F. A., Daga A. L., Fontana É. Mass transfer in soybean oil extraction using ethanol/isopropyl alcohol mixtures // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2021. – Vol. 165. – P. 120630.

144. Del Valle J. M. et al. Mass Transfer and Equilibrium Parameters on High-Pressure CO₂ Extraction of Plant Essential Oils // Food engineering interfaces. – 2011. – P. 393-470.

145. Su X. et al F. Light-colored lignin isolated from poplar by ultrasound-assisted ethanol extraction: Structural features and anti-ultraviolet and anti-oxidation activities // Industrial Crops and Products. – 2022. – Vol. 176. – P. 59-68.

146. Gil-Chávez J. et al. Application of novel and technical lignins in food and pharmaceutical industries: structure-function relationship and current challenges // Biomass Conversion and Biorefinery. $-2019. - Vol. 11. - N_{\odot} 6. - P. 2387-2403.$

147. Gundupalli M. P., Kajiura H., Ishimizu T., Bhattacharyya D. Alkaline hydrolysis of coconut pith: process optimization, enzymatic saccharification, and

nitrobenzene oxidation of Kraft lignin // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2020. – Vol. 12. – № 7. – P. 2349-2367.

148. Calvo-Flores F. G. Lignin and lignans as renewable raw materials: chemistry, technology and applications / Calvo-Flores F. G., Dobado J. A., Isac-García J., Martín-Martínez F. J. – John Wiley & Sons. – 2015. – P. 145-150.

149. Melro E. et al. Revisiting lignin: A tour through its structural features, characterization methods and applications // New Journal of Chemistry. -2021. - Vol. 45. $- N_{2} 16. - P. 6986-7013.$

150. Faix O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy // Holzforschung. – 1991. – Vol. 45. – P. 21-27.

151. Lee R. A. et al. UV–Vis as quantification tool for solubilized lignin following a single-shot steam process // Bioresource technology. – 2013. – Vol. 144. – P. 658-663.

152. Luo Q. et al. Alkali extraction and physicochemical characterization of hemicelluloses from young bamboo (Phyllostachys pubescens Mazel) // BioResources. -2012. -Vol. 7. $-N_{2}$ 4.

153. Zhang H. et al. UV–visible diffuse reflectance spectroscopy used in analysis of lignocellulosic biomass material // Wood Science and Technology. – 2020. – Vol. 54. – P. 837-846.

154. Wu F. et al. The effect of hemicellulose and lignin on properties of polysaccharides in Lentinus edodes and their antioxidant evaluation // Molecules. – 2019. – Vol. 24. – No 9. – P. 1834.

155. Shukla S. et al. Preparation and characterization of cellulose derived from rice husk for drug delivery // Adv Mater Lett. $-2013. - Vol. 4. - N_{2} 9. - P. 714-719.$

156. Wolf M. et al. Hot-water hemicellulose extraction from fruit processing residues // ACS omega. – 2022. – Vol. 7. – N_{2} 16. – P. 13436-13447.

157. Peng X. et al. Characteristics of the water-and alkali-soluble hemicelluloses fractionated by sequential acidification and graded-ethanol from sweet maize stems // Molecules. -2019. - Vol. 24. - N $_{2}$ 1. - P. 212.

158. Cai J., Zhang L. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution // Biomacromolecules. – 2006. – Vol. 7. – № 1. – P. 183-189.

159. Wen J.-L. et al. Comparative study of alkali-soluble hemicelluloses isolated from bamboo (Bambusa rigida) // Carbohydrate research. $-2011. - Vol. 346. - N_{\odot}$ 1. - P. 111-120.

160. Yang H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis
// Fuel. – 2007. – Vol. 86. – № 12-13. – P. 1781-1788.

161. Yang H. et al. Characterization of hemicellulose in Cassava (Manihot esculenta Crantz) stem during xylogenesis // Carbohydrate Polymers. – 2021. – Vol. 264. – P. 118038.

162. Abd Latif N. H. et al. Structural characterization of modified coconut husk lignin via steam explosion pretreatment as a renewable phenol substitutes // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 253. – P. 127210.

163. Solihat N. N. et al. Physical and chemical properties of Acacia mangium lignin isolated from pulp mill byproduct for potential application in wood composites // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – N_{2} 3. – P. 491.

164. Lapuz A. et al. Production of Nanocellulose Film from Abaca Fibers // Crystals.
2022. – Vol. 12. – № 5. – P. 601.

165. Zhao J. et al. Nanocellulose and cellulose making with bio-enzymes from different particle sizes of neosinocalamus affinis // Coatings. -2022. - Vol. 12. - N $_{2}$ 11. - P. 1734.

166. Wulandari W., Rochliadi A., Arcana I. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse // IOP conference series: materials science and engineering. -2016. - Vol. 107 - P. 012045.

167. Lovskaya D., et al. Chitosan-Based Aerogel Particles as Highly Effective Local Hemostatic Agents. Production Process and In Vivo Evaluations // Polymers (Basel). $-2020. - Vol. 12. - N_{2} 9. - P. 2055-2067.$

168. Lovskaya D., Menshutina N. Alginate-Based Aerogel Particles as Drug Delivery Systems: Investigation of the Supercritical Adsorption and In Vitro Evaluations // Materials (Basel). $-2020. - Vol. 13. - N_{2} 2. - P. 329-346.$

169. Shindryaev A. V., Lebedev A. E., Menshutina N. V. Simulation of a technological scheme in obtaining heat-insulating materials on the basis of aerogels // ChemChemTech. -2022. - Vol. 65. - No 12. - P. 87-95.

170. Serrano L. et al. Fast, easy, and economical quantification of lignin phenolic hydroxyl groups: comparison with classical techniques // Energy & fuels. – 2018. – Vol. 32. – N_{2} 5. – P. 5969-5977.

171. Lee S. C., Tran T. M. T., Choi J. W., Won K. Lignin for white natural sunscreens // International journal of biological macromolecules. – 2019. – Vol. 122. – P. 549-554.

172. Lee S. C., Yoo E., Lee S. H., Won K. Preparation and application of lightcolored lignin nanoparticles for broad-spectrum sunscreens // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – N_{2} 3. – P. 699.

173. ISO 24444:2019-Cosmetics-Sun protection test methods-In vivo determination of the sun protection factor (SPF). – Switzerland. – 2019.

174. Protection'. D. T. F. S., et al. In vitro testing to assess the UVA protection performance of sun care products // International journal of cosmetic science. – 2001. - V. 23, No 1. - P. 3-14.

175. Ferrero L., Pissavini M., Marguerie S., Zastrow L. Sunscreen in vitro spectroscopy: application to UVA protection assessment and correlation with in vivo persistent pigment darkening // International journal of cosmetic science. $-2002. - Vol. 24. - N_{\odot} 2. - P. 63-70.$

176. Zhang Y., Yang L., Wang D., Li D. Structure elucidation and properties of different lignins isolated from acorn shell of Quercus variabilis Bl // International journal of biological macromolecules. – 2018. – Vol. 107. – P. 1193-1202.

177. Constant S., et al. New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study // Green Chemistry. -2016. - Vol. 18. $- N_{2} 9$. - P. 2651-2665.

178. Egambaram O. P., Kesavan Pillai S., Ray S. S. Materials science challenges in skin UV protection: a review // Photochemistry and photobiology. -2020. - Vol.96. $- N_{2} 4. - P. 779-797.$

179. Qian Y., Qiu X., Zhu S. Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol. 4. – N_{2} 7. – P. 4029-4035.

180. Qian Y., Qiu X., Zhu S. Lignin: a nature-inspired sun blocker for broadspectrum sunscreens // Green Chemistry. – 2015. – V. 17, № 1. – P. 320-324.

181. Duran R. R., Falsetti P. E., Muhr L., Privat R., Barth D. Phase equilibrium study of the ternary system CO_2 + H_2O + ethanol at elevated pressure: Thermodynamic model selection. Application to supercritical extraction of polar compounds // The Journal of Supercritical Fluids. – 2018. – Vol. 138. – P. 17-28.

182. Deifalla M. H. H., Gasmelseed G. A., Mohammed A. A. Simulation of ethyl acetate hydrolysis in a CSTR using Aspen HYSYS software // International Journal of Engineering Applied Sciences and Technology. – 2024. – Vol. 8. – N_{2} 12. – P. 57-63.

183. Gorensek M. B., Shukre R., Chen C.-C. Development of a thermophysical properties model for flowsheet simulation of biomass pyrolysis processes // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – N_{2} 9. – P. 9017-9027.

184. Ranzi E., Debiagi P. E. A., Frassoldati A. Mathematical modeling of fast biomass pyrolysis and bio-oil formation. Note I: kinetic mechanism of biomass pyrolysis // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2017. – Vol. 5. – \mathbb{N} 4. – P. 2867-2881.

185. Cheng C. et al. Process analysis and kinetic modeling of coconut shell hydrothermal carbonization // Applied Energy. – 2022. – Vol. 315. – P. 118981.

186. Bevan E., Santori G., Luberti M. Kinetic modelling of the hydrothermal carbonisation of the macromolecular components in lignocellulosic biomass // Bioresource Technology Reports. – 2023. – Vol. 24. – P. 101643.

187. Caudle B. H., Gorensek M. B., Chen C. C. A rigorous process modeling methodology for biomass fast pyrolysis with an entrained-flow reactor //Journal of Advanced Manufacturing and Processing. $-2020. - Vol. 2. - N_{\odot}. 1. - P. e10031.$

188. Нгуен В.З., Цыганков П. Ю., Меньшутина Н. В. Гибридные аэрогели на основе лигнина, полученного из растительного сырья //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – №. 4. – С. 75-83.

189. Нгуен В.З., Цыганков П.Ю. Извлечение лигнина из растительного сырья
// Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – №11(273). – С.
92-94.

190. Нгуен В.З., Цыганков П. Ю. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната с использованием сверхкритической сушки// Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина, Архангельск, 27–30 июня 2022 года. – 2022. – С. 166-170.

191. N. V. Duy, P. Y. Tsygankov, N. V. Menshutina. Facile Lignin Extraction and Application as Natural UV Blockers in Cosmetic Formulations // ChemEngineering. $-2024. - Vol. 8. - N_{\odot}. 4. - P. 69.$

192. Нгуен, В. З., П. Ю. Цыганков. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 11(260). – С. 84-87.