Оригинальная статья / Original article

УДК 547.024

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-195-204>

Радикальные превращения органических растворителей в суб- и сверхкритических условиях

© С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина,
Н.П. Тигунцева, С.С. Шашкина

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация

Резюме: Выполнено сравнительное исследование химических превращений этанола, ацетона и диметилкарбоната в интервале температур 200–300 °С. Эти соединения широко используются в качестве растворителей при обработке растительного сырья. Поэтому знание их поведения в реакционной среде актуально для понимания механизма процессов суб- и сверхкритической экстракции растительного сырья и роли растворителей в этих процессах. Установлено, что исследуемые соединения в определенных условиях выступают как источники свободных радикалов и тем самым могут способствовать радикальному разложению основных компонентов растительной биомассы. Для обнаружения в реакционной среде свободных радикалов использован толуольный метод Шварца. Показано, что радикальный распад связей в молекулах ацетона и диметилкарбоната происходит уже при температуре 200 °С, а в молекулах этанола – только в сверхкритических условиях при температурах выше 250 °С. Основным процессом при термообработке смесей толуола и растворителей являются реакции алкилирования с образованием различных алкилбензолов с преобладающим выходом для всех исследованных растворителей ксилолов. В интервале температур 200–250 °С наибольшая алкилирующая способность характерна для ацетона, наименьшая – для этанола. При температурах более 250 °С алкилирующая способность растворителей примерно одинаковая при незначительном преобладании для диметилкарбоната. Ацетон, в отличие от других растворителей, в условиях процесса наряду с радикальными превращениями участвует в реакциях нуклеофильного присоединения. Доля продуктов, полученных в результате этих реакций при температурах выше 250 °С, является преобладающей. Основными из них являются продукты альдольной и кротоновой конденсации ацетона. На основании результатов исследования предложены схемы радикального распада молекул растворителей и формирования продуктов термообработки.

Ключевые слова: свободные радикалы, органические растворители, суб- и сверхкритические условия, алкилирование, радикальные превращения, толуольный метод

Для цитирования: Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Тигунцева Н.П., Шашкина С.С. Радикальные превращения органических растворителей в суб- и сверхкритических условиях. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2021. Т. 11. N 2. С. 195–204. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-195-204>

Radical transformations of organic solvents under sub- and supercritical conditions

Sergei N. Evstaf'ev, Elena S. Fomina,
Nadezhda P. Tiguntceva, Sofia S. Shashkina

Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation

Abstract: A comparative study of chemical transformations of ethanol, acetone and dimethyl carbonate was performed in a temperature range from 200 to 300 °C. These compounds are widely used as solvents for processing vegetable raw materials. Therefore, knowing their behaviour in a reaction medium is necessary to understand the mechanism of sub- and supercritical extraction of the vegetable raw materials and the role of solvents in this process. It was established that the investigated compounds under certain conditions function as a source of free radicals; thus, they can contribute to the radical decomposition of the major components in plant biomass. The Schwarz toluene method was used to detect free radicals in reaction media. It is shown that radical breakdown of bonds in the acetone and dimethyl carbonate molecules occurs

already at a temperature of 200 °C, and in ethanol – only under supercritical conditions at temperatures over 250 °C. Alkylation is the main reaction occurring during the thermal treatment of toluene and solvents mixtures, which leads to a high yield of various alkylbenzenes for all investigated xylene solvents. In a temperature range from 200 to 250 °C, acetone has the highest alkylating capability and ethanol – the lowest one. At temperatures above 250 °C, the alkylating capability of solvents is similar, with a slight prevalence of that of dimethyl carbonate. Unlike other solvents, acetone participates in nucleophilic addition reactions along with radical transformations under process conditions. The products obtained as a result of these reactions at temperatures above 250 °C are predominant. The main ones are the products of the aldol and crotonic condensation of acetone. Based on the results of a study, the pathways of the radical decomposition of solvents molecules and the formation of products of thermal treatment were proposed.

Keywords: free radicals, organic solvents, sub- and supercritical conditions, alkylation, radical transformations, toluene method

For citation: Evstaf'ev SN, Fomina ES, Tiguntceva NP, Shashkina SS. Radical transformations of organic solvents under sub- and supercritical conditions. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(2):195–204. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-2-195-204>

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленного производства сопровождается серьезными экологическими проблемами и приводит к нехватке энергии, в том числе жидкого топлива, в связи с чем разработка экономически и экологически целесообразного процесса производства топлива из альтернативного сырья имеет большое значение¹ [1, 2]. В качестве сырья определенным интерес представляет биомасса, являющаяся многотоннажным возобновляемым органическим ресурсом.

Одним из наиболее перспективных методов переработки биомассы в жидкое топливо является ее сжижение в суб- и сверхкритических условиях с использованием неорганических [3–7] и органических растворителей. В качестве последних применяют спирты [8–10], кетоны [11, 12], сложные эфиры [13] и др. Преобразование биомассы в жидкое топливо в суб- и сверхкритических условиях представляет собой сложный комплекс термохимических превращений органических соединений [14, 15]. Уточнение механизмов этих превращений должно привести к лучшему пониманию процесса преобразования.

Применительно к этанолизу предложенные на сегодняшний день механизмы превращения компонентов биомассы лигноцеллюлозы предполагают в условиях процесса, независимо от температурного диапазона, наличие кислой среды, обеспечивающей гидролиз полисахаридов и лигнина с образованием низкомолекулярных продуктов. Практически не рассматривается возможность протекания в условиях процесса радикальных превращений компонентов лигноцеллюлозы и растворителя, хотя известно, что при пиролизе древесины гомолитический разрыв гликозидных связей в полисахаридах наблюда-

ется уже при температуре 200 °C² [16]. С высокой интенсивностью эти процессы протекают в интервале 275–290 °C, т.е. применительно к этанолизу – в сверхкритических условиях. В этих условиях инициатором радикальных превращений может быть этанол. Об образовании радикалов водорода и гидроксила из суб- и сверхкритического этанола упоминается в работе [17], но при этом экспериментально гомолиз связей подтвержден только для сверхкритических условий.

Термическое разложение ацетона изучено более детально, чем этанола. Оно, как и фотохимическое разложение, является классическим примером реакций с участием свободных радикалов. Гомолиз связей в молекуле ацетона при термообработке в газовой фазе сопровождается образованием радикалов водорода, ацетила и метила. Однако механизм термических превращений в газовой фазе может отличаться от превращений во флюидной среде. Применительно к условиям суб- и сверхкритической обработки лигноцеллюлозного сырья ни механизм процесса, ни состав продуктов, образующихся с участием ацетона, детально не исследованы.

Отличительной особенностью диметилкарбоната является высокая метилирующая способность с минимальным образованием побочных токсичных продуктов, что и объясняет его использование в качестве алкилирующего реагента [18]. Процесс электрофильного С- и О-алкилирования проводят в щелочной среде при относительно низких температурах – до 200 °C. Как растворитель для процесса термохимической обработки растительной биомассы диметилкарбонат малоизвестен. Ряд работ, например, [13, 19], посвящен изучению возможности его применения в качестве алкилирующего

¹Ramsurn H., Gupta R.B. Transformation of biomass (pyrolysis, gasification, combustion) // Handbook of Combustion: Online. Part 3. Gaseous and Liquid Fuels. 2016. P. 1–24. <https://doi.org/10.1002/9783527628148.hoc102>

²Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. СПб.: Изд-во СПбЛТА, 1999. 628 с.

агента при изучении строения лигнина и химических превращений биомассы соломы пшеницы. Вместе с тем механизм превращений диметилкарбоната в условиях обработки и влияния полученных продуктов на лигноцеллюлозное сырье в процессе обработки недостаточно изучен. Предположения об образовании свободных радикалов при гомолизе связей в молекуле диметилкарбоната в сверхкритических условиях высказаны в работе [20]. Информации об исследованиях возможности осуществления данного процесса в субкритических условиях не найдено. Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование химических превращений этанола, ацетона и диметилкарбоната в суб- и сверхкритических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент выполнен в автоклаве объемом 8 см³, изготовленном из нержавеющей стали. При термообработке смеси толуол : растворитель в автоклав заливали 1 см³ толуола (ч.д.а.) и 7 см³ растворителя. Температура обработки – 200, 230, 250, 280, 300 °С. При термообработке смеси растворитель : йод в автоклав загружали 0,2 г йода и приливали 7 см³ растворителя. Температура обработки – 280 °С.

После загрузки смеси автоклав герметично закрывали, встряхивали и помещали в предварительно нагретую керамическую печь. Скорость нагрева автоклава – 20 °С/мин, охлаждения – 50 °С/мин. Продолжительность обработки – 10 мин.

После охлаждения автоклава состав смеси анализировали на хроматографе 7820 А с селективным масс-спектрометрическим детектором HP 5975 («Agilent Technologies», США) с использованием кварцевой колонки 30000×0,25 мм со стационарной фазой (95% диметил – 5% дифенилполисилоксан).

Условия анализа смеси толуол : растворитель : подъем температуры с 50 до 200 °С – со скоростью 10 °С/мин, выдержка в течение 10 мин при температуре 200 °С.

Условия анализа смеси растворитель : йод : температура – 60 °С, выдержка в течение 10 мин.

Идентификацию соединений осуществляли с использованием библиотеки масс-спектров NIST 11. Относительное содержание идентифицированных соединений вычисляли по площадям пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение химических превращений органических растворителей в смеси с толуолом выполнено в интервале температур 200–300 °С, т.е. в суб- и сверхкритических условиях исследу-

емых растворителей (табл. 1).

Таблица 1. Критические параметры растворителей [21, 22]

Table 1. Critical parameters of the solvents [21, 22]

Растворитель	Температура, °С	Давление, МПа
Ацетон	235,0	4,80
Диметилкарбонат	274,9	4,63
Этанол	243,0	6,39

Задачей исследования являлось подтверждение или опровержение предположения о том, что термохимические процессы с использованием исследуемых растворителей в суб- и сверхкритических условиях имеют радикальный механизм. Для обнаружения в реакционной среде свободных радикалов был использован толуольный метод Шварца, основанный на образовании при взаимодействии толуола со свободными радикалами стабильного бензильного радикала (1), не способного инициировать радикальный разрыв связей³. Для него предпочтительнее реакции рекомбинации с присутствующими в реакционной среде радикалами с образованием различных соединений, в том числе продукта димеризации – дибензила (2):

Присутствие дибензила в составе продуктов термообработки смеси однозначно свидетельствует о наличии в реакционной среде свободных радикалов, источником которых является растворитель.

В результате выполненного исследования установлено, что состав продуктов термообработки смесей толуола и исследуемых растворителей определяется прежде всего природой растворителя и температурой процесса.

При анализе состава продуктов обработки смеси толуола и этанола выявлено, что химические превращения толуола интенсивно протекают при температурах выше 230 °С, т.е. в сверхкритических для этанола условиях (табл. 2).

После обработки смеси в субкритических условиях в интервале 200–230 °С дибензил не обнаружен, а продукты превращения толуола представлены этилбензолом и ксилолами с содержанием близким содержанию в исходном толуоле. С повышением температуры содержание толуола в смеси снижается, а состав продуктов его превращений становится более разнообразным (см. табл. 2).

³Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов; 3-е изд., исправл. и доп. СПб.: Лань. 2014. 896 с.

Таблица 2. Состав продуктов термообработки смеси толуола и этанола, % отн. на сумму идентифицированных соединений

Table 2. Composition of heat treatment products of toluene/ethanol mixture, % relative content calculated for the total amount of identified compounds

Продукты обработки	Температура, °C				
	200	230	250	280	300
Толуол	99,2	98,1	92,0	86,5	86,7
Этилбензол	0,1	—	0,1	0,4	0,2
Ксилолы	0,7	1,9	6,2	8,9	8,2
Этилтолуолы	—	—	0,2	0,6	1,1
Пропилбензол	—	—	—	0,4	0,5
Триметилбензолы	—	—	1,5	2,2	2,4
Крезолы	—	—	—	0,4	0,2
Бензиловый спирт	—	—	—	0,1	0,1
1-бензилэтанол	—	—	—	0,2	0,2
Дибензил	—	—	—	0,3	0,3

Продукт димеризации бензильного радикала обнаружен после обработки смеси при 280 °C. Поскольку присутствие дибензила является убедительным доказательством гомолиза связей этанола с образованием свободных радикалов, то для объяснения состава полученных продуктов может быть предложен следующий механизм процесса.

Известно, что при термоллизе или облучении светом в молекулах органических соединений происходит гомолиз прежде всего наиболее слабых связей. Применительно к молекуле этанола – это разрыв C–O-связи с образованием радикалов этила и гидроксила (3) и C–C-связи с образованием метильного и гидроксиметильного радикалов (4):

Наличие в реакционной среде алкильных радикалов экспериментально подтверждено при обработке смеси этанола и йода при 280 °C. В составе продуктов обработки методом ГХ-МС обнаружены йодметан и йодэтан.

Присутствие изомерных алкилбензолов обусловлено, вероятно, наличием в реакционной среде резонансных структур бензильного радикала, обеспечивающих его стабилизацию с участием π-системы бензольного кольца. При рекомбинации этих структур с метильным радикалом происходит образование *о*- и *п*-ксилолов, этилбензола и триметилбензолов (5) с доминирующим содержанием ксилолов, а с этильным радикалом – *о*- и *п*-этилтолуолов и пропилбензола (см. табл. 2):

Суммарная доля продуктов метилирования составила более 80% от суммы идентифицированных продуктов превращения толуола, в то время как доля продуктов этилирования – менее 15%. Преобладающую долю метилпроизводных толуола можно объяснить сравнительно высокой подвижностью и реакционной способностью метильных радикалов. Это в совокупности с их более высокой концентрацией, в сравнении с бензильными радикалами, обеспечило присутствие продуктов метилирования уже при 250 °C, в то время как продукт димеризации последнего обнаружен при более высоких температурах.

Содержание продуктов рекомбинации гидроксильного радикала и резонансных структур бензильного радикала составило менее 5% от суммы идентифицированных соединений. В их составе выявлены бензиловый спирт, *о*- и *п*-крезолы.

Об образовании радикалов водорода из этанола в суб- и сверхкритических условиях сообщено в работе [17]. Подтвердить это в условиях проведенного нами эксперимента невозможно. Однако косвенным подтверждением выделения их в реакционную среду может быть присутствие в составе продуктов обработки 1-бензилэтанола. Его образование можно объяснить рекомбинацией бензильного радикала и радикала, полученного при гомолизе C–H-связи, находящейся в α-положении к OH-группе этанола, или при взаимодействии любого активного радикала с молекулой этанола (6):

В отличие от этанола ацетон, согласно полученным данным, проявляет высокую реакционную способность в субкритических условиях (табл. 3). Как следствие, относительное содержание толуола в термообработанной смеси при 200 °C составило 81,8% отн. При повышении температуры обработки содержание толуола снижается до 56,6% отн. при 300 °C. Как показа-

ли дальнейшие исследования, это происходит в первую очередь в результате интенсивного образования продуктов превращения ацетона. Относительное содержание толуола в смеси, определенное без учета продуктов превращения ацетона, при повышении температуры в интервале 200–300 °C снижается с 87 до 81% отн.

Образование дибензила наблюдается при 230 °C. Полученные результаты можно объяснить, основываясь на известных реакциях с участием свободных радикалов при пиролизе и радиолизе ацетона [23] и предполагая, что все С–С- и С–Н-связи в молекуле ацетона могут разрываться. Тогда начальная стадия гомолиза может включать следующие реакции:

Гомолиз С–С-связей ацетона с образованием метильного и ацетильного радикалов (7) наблюдается уже в субкритических условиях при температуре 200 °C, что подтверждается присутствием в составе продуктов обработки этилбензола, ксилолов и триметилбензолов, чье образование в условиях эксперимента возможно лишь при рекомбинации бензильного и метильного радикалов. При 200 °C эти соединения являются основными продуктами превращения толуола. С повышением температуры обработки состав продуктов становится более разнообразным, но доминирование по содержанию метилпроизводных толуола, и прежде всего ксилолов, сохраняется.

Образующийся при гомолизе С–С-связей ацетильный радикал также может реагировать с окружающими молекулами и свободными радикалами с получением диацетила, ацетальдегида, ацетона, кетена и др. Однако эти соединения в составе продуктов термообработки смеси толуола и ацетона в интервале 200–300 °C не обнаружены. Вероятно, в условиях эксперимента ацетил-радикал полностью диссоциирует на метил-радикал и оксид углерода (II), как показано на схеме (7).

Появление в реакционной среде ацетонильного радикала является следствием разрыва С–Н-связи как при термическом воздействии (8), так и при взаимодействии метильного радикала с молекулой ацетона (9). Последующие превращения ацетонильного радикала включают реакции димеризации с получением 2,5-гександиона (10) и рекомбинации с бензильным радикалом с образованием 4-фенил-2-бутанона (11):

Присутствие в составе продуктов обработки бензальдегида и бензилового спирта можно объяснить процессами окисления бензильного радикала кислородом воздуха. Этого нельзя исключить, поскольку обработка смеси проводилась не в инертной среде. Согласно схеме (12) при разложении образовавшегося при окислении гидропероксида бензила выделяются два радикала, дальнейшие превращения которых приводят к образованию бензилового спирта и бензальдегида (13) и (14):

Таблица 3. Состав продуктов термообработки смеси толуола и ацетона, % отн. на сумму идентифицированных соединений

Table 3. Composition of heat treatment products of toluene/acetone mixture, % relative content calculated for the total amount of identified compounds

Продукты обработки	Температура, °C				
	200	230	250	280	300
Толуол	81,8	72,4	64,1	58,4	56,6
Толуол*	87,4	84,5	82,6	82,4	81,4
Этилбензол	0,9	1,0	0,6	0,6	0,7
Ксилолы	9,8	9,6	7,0	7,1	6,6
Триметилбензолы	1,0	1,5	1,3	0,9	2,0
Бензальдегид	–	1,3	1,7	1,3	1,2
Бензиловый спирт	0,2	0,8	2,5	1,9	1,3
Дибензил	–	0,2	0,3	0,2	0,3
4-фенил-3-бутен-2-он	–	0,1	0,1	0,2	0,6
4-фенилбутан-2-он	–	–	0,1	0,2	0,3
2,5-гександион	–	–	0,2	0,1	0,2
4-метил-3-пентен-2-он	5,7	4,9	7,9	15,8	20,5
4-гидрокси-4-метил-2-пентанон	–	8,0	14,0	12,7	8,8
2,6-диметил-2,5-гептадиен-4-он	–	0,3	0,3	0,6	1,0

* Расчет содержания выполнен без учета продуктов превращения ацетона.

В исследуемом интервале температур наряду с радикальными превращениями ацетон участвует в реакциях нуклеофильного присоединения. Доля продуктов, полученных в результате этих реакций при 230 °С, соизмерима с долей продуктов превращения толуола, а при 300 °С превышает их содержание в 2,5 раза. Основными среди них являются продукты альдольной и кротоновой конденсации двух молей ацетона – 4-гидрокси-4-метил-2-пентанон и 4-метил-3-пентен-2-он соответственно. В меньших количествах выделены продукты альдольной конденсации с последующей дегидратацией трех молей ацетона – 2,6-диметил-2,5-гептадиен-4-он, а также бензальдегида и ацетона – 4-фенил-3-бутен-2-он. С повышением температуры доля ненасыщенных продуктов повышается.

Результаты исследования состава продуктов обработки смеси толуола и диметилкарбоната свидетельствуют о том, что гомолиз связей в молекуле диметилкарбоната протекает при более низких температурах, чем в молекулах ацетона и этанола. Дибензил в следовых количествах обнаружен уже в составе продуктов обработки смеси при 200 °С, что является следствием наличия в реакционной среде активных свободных радикалов, источником которых является диметилкарбонат (табл. 4).

Механизмы формирования приведенных в табл. 4 продуктов обработки можно представить следующим образом. Гомолиз связей в молекуле диметилкарбоната (15) сопровождается образованием метильного, метоксиоксикарбонильного, метоксильного радикалов и оксида углерода (IV).

Присутствие в реакционной среде метильных радикалов было подтверждено составом продуктов обработки смеси толуол и диметилкарбоната, а также результатами обработки смеси диметилкарбоната и йода при 280 °С.

Согласно данным ГХ-МС, в составе продуктов в преобладающих количествах присутствуют метилпроизводные толуола: *о*- и *п*-ксилолы, триметилбензолы, этилбензол. На их долю приходится около 80% отн. идентифицированных продуктов превращения толуола. По содержа-

нию, как и в случае ацетона и этанола, доминируют ксилолы.

Превращения метоксиоксикарбонильного радикала, полученного на начальной стадии гомолиза, включают реакции рекомбинации с резонансными структурами бензильного радикала с образованием метилтолилкарбоната (16) и дегидроксилирования с выделением устойчивой молекулы CO₂ и метоксильного радикала (14). Последний при рекомбинации с бензильным радикалом образует метилбензиловый эфир (17):

Таблица 4. Состав продуктов термообработки смеси толуола и диметилкарбоната, % отн. на сумму идентифицированных соединений

Table 4. Composition of heat treatment products of toluene/dimethyl carbonate mixture, % relative content calculated for the total amount of identified compounds

Продукты обработки	Температура, °С				
	200	230	250	280	300
Толуол	85,1	84,6	84,3	82,4	79,3
Этилбензол	1,1	1,0	0,8	0,9	1,1
Ксилолы	8,7	8,8	9,6	9,9	13,1
Триметилбензолы	1,0	1,1	1,2	1,4	1,9
Бензальдегид	3,7	2,9	0,6	2,4	1,2
Бензиловый спирт	0,7	0,8	0,2	0,1	0,1
Метилбензиловый эфир	0,1	–	0,1	0,2	0,2
Метилтолилкарбонат	0,3	0,7	1,6	2,1	2,1
Дибензил	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3

Присутствие в составе продуктов обработки бензальдегида и бензилового спирта обусловлено, вероятно, процессами окисления в условиях эксперимента.

Зависимость выхода продуктов алкилирования толуола от температуры:

1 – смесь с этанолом; 2 – смесь с ацетоном;
3 – смесь с диметилкарбонатом

Toluene alkylation products yield versus process temperature:

1 – toluene/ethanol; 2 – toluene/acetone;
3 – toluene/dimethyl carbonate

Таким образом, основным процессом при термообработке смесей толуола и исследуемых растворителей является алкилирование толуола с образованием разнообразных алкилбензолов с преобладающим выходом ксилолов. Согласно

данном рисунку, в интервале температур 200–250 °C наибольшая алкилирующая способность характерна для ацетона, а наименьшая – для этанола. При температурах выше 250 °C алкилирующая способность растворителей примерно одинаковая при незначительном преобладании для диметилкарбоната.

ВЫВОДЫ

На основании проведенного исследования можно заключить:

– что рассмотренные растворители в определенных условиях являются источниками свободных радикалов;

– гомолиз связей в молекулах ацетона и диметилкарбоната происходит в суб- и сверхкритических условиях, а в молекулах этанола – только в сверхкритических условиях при температурах выше 250 °C;

– основным процессом при термообработке смесей толуола и растворителей является метилирование толуола;

– в интервале температур 200–250 °C наибольшая алкилирующая способность характерна для ацетона, наименьшая – для этанола. При температурах более 250 °C она примерно одинаковая для всех растворителей;

– ацетон в условиях процесса наряду с радикальными превращениями участвует в реакциях нуклеофильного присоединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balan V., Kumar S., Bals B., Chundawat S., Jin M., Dale B. Biochemical and thermochemical conversion of switchgrass to biofuels. In: Monti A. (ed.). Switchgrass, green energy and technology. Springer-Verlag London, 2012. Chapter 7. P. 153–185. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-2903-5_7
- Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20. P. 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Timilsena Y.P., Abeywickrama C.J., Rakshit S.K., Brosse N. Effect of different pretreatments on delignification pattern and enzymatic hydrolysability of miscanthus, oil palm biomass and typha grass // Bioresource Technology. 2013. Vol. 135. P. 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.010>
- Li H.-Q., Li C.-L., Sang T., Xu J. Pretreatment on *Miscanthus lutarioriparius* by liquid hot water for efficient ethanol production // Biotechnology for Biofuels. 2013. Vol. 6. Article number 76. 10 p. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-76>
- Lu J., Li X.-Z., Zhao J., Qu Y. Enzymatic saccharification and ethanol fermentation of reed pretreated with liquid hot water // Journal of Biomedicine & Biotechnology. 2012. Vol. 2012. Article ID 276278. 9 p. <https://doi.org/10.1155/2012/276278>
- Evstaf'ev S.N., Chechikova E.V. Transformations of wheat straw polysaccharides in dynamic conditions of subcritical autohydrolysis // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2016. Vol. 42. Issue 7. P. 700–706. <https://doi.org/10.1134/S1068162016070050>
- Han M., Moon S.-K., Kim Y., Chung B., Choi G.-W. Bioethanol production from ammonia percolated wheat straw // Biotechnology and Bioprocess Engineering. 2009. Vol. 14. P. 606–611. <https://doi.org/10.1007/s12257-008-0320-0>
- Bui N.Q., Fongarland P., Rataboul F., Dartiguelongue C., Charon N., Vallee C., et al. Controlled pinewood fractionation with supercritical

ethanol: A prerequisite toward pinewood conversion into chemicals and biofuels // *Comptes Rendus Chimie*. 2018. Vol. 21. Issue 6. P. 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.03.008>

9. Evstafiev S.N., Fomina E.S., Privalova E.A. Wheat straw ethanolysis under subcritical and supercritical conditions // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2012. Vol. 38. Issue 7. P. 713–716. <https://doi.org/10.1134/S1068162012070072>

10. Chumpoo J., Prasassarakich P. Bio-oil from hydro-liquefaction of bagasse in supercritical ethanol // *Energy & Fuels*. 2010. Vol. 24. Issue 3. P. 2071–2077. <https://doi.org/10.1021/ef901241e>

11. Li W., Xie X.-A., Sun J., Fan D., Wei X. Investigation of cornstalk cellulose liquefaction in supercritical acetone by FT-TR and GC-MS methods // *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2019. Vol. 12. Issue 3. P. 299–309. <https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1643928>

12. Durak H., Aysu T. Thermochemical liquefaction of algae for bio-oil production in supercritical acetone/ethanol/isopropanol // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016. Vol. 111. P. 179–198. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.11.021>

13. Фомина Е.С., Евстафьев С.Н. Сравнительный анализ состава низкомолекулярных продуктов сверхкритической экстракции соломы пшеницы этанолом и диметилкарбонатом // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2018. Т. 8. N 2. С. 9–18. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-2-9-18>

14. Demirbaş A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass // *Energy Conversion and Management*. 2000. Vol. 41. Issue 6. P. 633–646. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2)

15. Евстафьев С.Н., Привалова Е.А., Фомина Е.С. Химизм процесса этанолиза соломы пшеницы в суб- и сверхкритических условиях // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2012. N 1. С. 61–68.

16. Фенгел Д., Венер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции / пер. с англ. А.В. Оболенской, З.П. Ельницкой; под ред. А.А. Леоновича. М.: Лесная промышленность, 1988. 512 с.

17. Li W., Xie X.-A., Tang C.-Z., Li Y., Li L., Wang Y.-L., et al. The distribution of bio-oil components with the effects of sub / supercritical ethanol and free radicals during cellulose liquefaction // *Bio-Resources*. 2016. Vol. 11. Issue 4. P. 9771–9788. <https://doi.org/10.15376/BIORES.11.4.9771-9788>

18. Aricò F., Tundo P. Dimethyl carbonate: a modern “green” reagent and solvent // *Russian Chemical Reviews*. 2010. Vol. 79. Issue 6. P. 479–489. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n06ABEH004113>

19. De Santi A., Galkin M.V., Lahive C., Deuss P.J., Barta K. Effective lignin-first fractionation of softwood lignocellulose using a mild dimethyl carbonate organosolv process // *ChemRxiv*. Preprint. 2019. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.10310945.v1>

20. Thynne J.C.J., Gray P. The methyl-radical-sensitized decomposition of gaseous dimethyl carbonate // *Transactions of the Faraday Society*. 1962. Vol. 58. P. 2403–2409.

21. Mazaheri H., Lee K.T., Bhatia S., Mohamed A.R. Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of solvents // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. Issue 19. P. 7641–7647. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.072>

22. Ilham Z., Saka S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method // *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. Issue 5. P. 1793–1796. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.050>

23. Белевский В.Н. Ионные процессы в радиационной химии кислородсодержащих соединений в конденсированной фазе // *Вестник Московского университета. Серия: Химия*. 2001. Т. 42. N 3. С. 205–219.

REFERENCES

1. Balan V, Kumar S, Bals B, Chundawat S, Jin M, Dale B. Biochemical and thermochemical conversion of switchgrass to biofuels. In: Monti A. (ed.). *Switchgrass, green energy and technology*. Springer-Verlag London; 2012. Chapter 7. P. 153–185. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-2903-5_7

2. Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*. 2006;20:848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>

3. Timilsena YP, Abeywickrama CJ, Rakshit SK, Brosse N. Effect of different pretreatments on delignification pattern and enzymatic hydrolysability of miscanthus, oil palm biomass and typha grass. *Bioresource Technology*. 2013;135:82–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.010>

4. Li H-Q, Li C-L, Sang T, Xu J. Pretreatment on *Miscanthus lutarioriparius* by liquid hot water for

efficient ethanol production. *Biotechnology for Biofuels*. 2013;6. Article number 76. 10 p. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-76>

5. Lu J, Li X-Z, Zhao J, Qu Y. Enzymatic saccharification and ethanol fermentation of reed pretreated with liquid hot water. *Journal of Biomedicine & Biotechnology*. 2012;2012. Article ID 276278. 9 p. <https://doi.org/10.1155/2012/276278>

6. Evstafiev SN, Chechikova EV. Transformations of wheat straw polysaccharides in dynamic conditions of subcritical autohydrolysis. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2016;42(7):700–706. <https://doi.org/10.1134/S1068162016070050>

7. Han M, Moon S-K, Kim Y, Chung B, Choi G-W. Bioethanol production from ammonia percolated wheat straw. *Biotechnology and Bio-process Engineering*. 2009;14:606–611. <https://doi.org/10.1007/s12257-008-0320-0>

8. Bui NQ, Fongarland P, Rataboul F, Dartigue-longue C, Charon N, Vallee C, et al. Controlled pinewood fractionation with supercritical ethanol: A prerequisite toward pinewood conversion into chemicals and biofuels. *Comptes Rendus Chimie*. 2018;21(6):555–562. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.03.008>
9. Evstaf'ev SN, Fomina ES, Privalova EA. Wheat straw ethanolysis under subcritical and supercritical conditions. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2012;38(7):713–716. <https://doi.org/10.1134/S1068162012070072>
10. Chumpoo J, Prasassarakich P. Bio-oil from hydro-liquefaction of bagasse in supercritical ethanol. *Energy & Fuels*. 2010;24(3):2071–2077. <https://doi.org/10.1021/ef901241e>
11. Li W, Xie X-A, Sun J, Fan D, Wei X. Investigation of cornstalk cellulose liquefaction in supercritical acetone by FT-TR and GC-MS methods. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2019;12(3):299–309. <https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1643928>
12. Durak H, Aysu T. Thermochemical liquefaction of algae for bio-oil production in supercritical acetone/ethanol/isopropanol. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016;111:179–198. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.11.021>
13. Fomina ES, Evstaf'ev SN. A comparative study of low-molecular-weight products extracted from wheat straw using ethanol and dimethyl carbonate. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2018;8(2):9–18. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-2-9-18>
14. Demirbaş A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*. 2000;41(6):633–646. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2)
15. Evstaf'ev SN, Privalova EA, Fomina ES. Chemism of wheat starw sub- and supercritical ethanolysis. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2012;1:61–68. (In Russian)
16. Fengel D, Vener G. *Wood. Chemistry, ultra-structure, reactions*. Moscow: Lesnaya promyshlennost'; 1988. 512 p. (In Russian)
17. Li W, Xie X-A, Tang C-Z, Li Y, Li L, Wang Y-L, et al. The distribution of bio-oil components with the effects of sub / supercritical ethanol and free radicals during cellulose liquefaction. *BioResources*. 2016;11(4):9771–9788. <https://doi.org/10.15376/BIORES.11.4.9771-9788>
18. Aricò F, Tundo P. Dimethyl carbonate: a modern “green” reagent and solvent. *Russian Chemical Reviews*. 2010;79(6):479–489. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n06ABEH004113>
19. De Santi A, Galkin MV, Lahive C, Deuss PJ, Barta K. Effective lignin-first fractionation of softwood lignocellulose using a mild dimethyl carbonate organosolv process. *ChemRxiv. Preprint*. 2019. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.10310945.v1>
20. Thynne JCJ, Gray P. The methyl-radical-sensitized decomposition of gaseous dimethyl carbonate. *Transactions of the Faraday Society*. 1962;58:2403–2409.
21. Mazaheri H, Lee KT, Bhatia S, Mohamed AR. Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of solvents. *Bioresource Technology*. 2010;101(19):7641–7647. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.072>
22. Ilham Z, Saka S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. *Bioresource Technology*. 2009;100(5):793–1796. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.050>
23. Belevskii VN. Ionic processes in the radiation chemistry of oxygen-containing compounds in the condensed phase. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya: Khimiya*. 2001;42(3):205–219. (In Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Евстафьев Сергей Николаевич,
д.х.н., профессор, заведующий кафедрой
химии и пищевой технологии,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская федерация,
✉ e-mail: esn@istu.edu

Фомина Елена Сергеевна,
к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergei N. Evstaf'ev,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Head of the Laboratory of Food Technology,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉ e-mail: esn@istu.edu

Elena S. Fomina,
Cand. Sci. (Chemistry),
Associate Professor
Irkutsk National Research Technical University
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,

Российская федерация,
e-mail: lenafomina1982@yandex.ru

Russian Federation,
e-mail: lenafomina1982@yandex.ru

Тигунцева Надежда Павловна,
к.х.н., доцент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская федерация,
e-mail: tignadezhda@yandex.ru

Nadezhda P. Tiguntceva,
Cand. Sci. (Chemistry),
Associate Professor
Irkutsk National Research Technical University
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
e-mail: tignadezhda@yandex.ru

Шашкина Софья Сергеевна,
магистрант,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская федерация,
e-mail: chiffa19@mail.ru

Sofia S. Shashkina,
Master Student,
Irkutsk National Research Technical University
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
e-mail: chiffa19@mail.ru

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests re-
garding the publication of this article.

*Все авторы прочитали и одобрили оконча-
тельный вариант рукописи.*

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

*Поступила в редакцию 15.01.2021.
Одобрена после рецензирования 11.03.2021.
Принята к публикации 31.05.2021.*

*The article was submitted 15.01.2021.
Approved after reviewing 11.03.2021.
Accepted for publication 31.05.2021.*