

Catalytic Fractionation of Sugarcane Bagasse Using Ru/C in Renewable Polyol Solvents for Integrated Lignin and Carbohydrate Valorization

Shakiba Bagheri¹, Ali Abdolkhani^{2*}, Yahya Hamze³, Alireza Ashori⁴

1- Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Faculties of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Iran

2- Corresponding author, Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Faculties of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Iran,

Abdolkhani@ut.ac.ir

3- Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Faculties of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Iran

4- Professor, Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

Received: December 2025

Accepted: May 2026

Abstract

Problem definition and objectives: With growing demand for sustainable resources and reduced reliance on fossil fuels, the development of efficient biorefineries to convert lignocellulosic biomass, such as sugarcane bagasse, has become crucial. The main challenge lies in the selective separation of cellulose, hemicelluloses, and lignin with minimal degradation. Conventional lignin degradation processes often require injecting external hydrogen (H_2) at high pressure, which adds significant complexity, risk, and operational costs. This study aims to introduce and evaluate a greener, safer catalytic fractionation strategy that does not require external hydrogen. This approach uses a ruthenium-based carbon catalyst (Ru/C) and formic acid as a hydrogen donor, focusing on comparing the effects of two renewable polyol solvents, glycerol and 1,4-butanediol, under identical operating conditions.

Methodology: The feedstock used was sugarcane bagasse with a known initial composition. The process was conducted in a batch stainless-steel reactor. In each experiment, defined amounts of bagasse, Ru/C catalyst, formic acid, and a solution containing one of the polyol solvents and water were mixed in the reactor. The mixture was stirred and heated to 200°C, where it was maintained for 5 hours. After the reaction, the reactor content was cooled, and the solid phase (cellulosic pulp) was separated from the liquid phase by filtration. The chemical composition of the pulp (cellulose, hemicellulose, and lignin contents) was determined using the standard method of the U.S. National Renewable Energy Laboratory (NREL) and high-performance liquid chromatography (HPLC). The lignin oil was extracted from the liquid phase using dichloromethane, concentrated, and its components were identified and quantified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Key performance indicators, including solid mass recovery, lignin removal percentage, hemicellulose removal, cellulose preservation, and yield of phenolic monomers, were calculated.

Results: The results clearly showed that the choice of solvent completely controls the process selectivity. The 1,4-butanediol system achieved balanced performance through synergistic

interaction with the catalytic system. This system resulted in 37.78% lignin removal and 76.10% hemicellulose removal, while preserving 63.8% of the initial cellulose. The produced pulp had a cellulose purity of approximately 70%. Furthermore, the overall yield of phenolic monomers in this system was significantly higher, with the product distribution primarily consisting of short-chain monomers such as guaiacol. In contrast, the glycerol system exhibited a completely different performance pattern. This system removed hemicellulose exceptionally (91.92%) but showed only minimal lignin removal (3.28%). The formation of longer-chain monomers was prominent in this system. The data suggest that glycerol, due to its high viscosity and polarity, likely limited the catalyst's penetration into the lignin structure, thus making hemicellulose hydrolysis the dominant pathway.

Conclusion: This study empirically demonstrated that reaction environment engineering through the intelligent selection of solvents is a powerful tool for steering the selectivity of catalytic fractionation processes. 1,4-butanediol, as a solvent that enhances synergy, is recommended to achieve both high-quality cellulosic pulp and lignin oil rich in monomers in a single integrated process. The success of this process, which requires no external H₂ source and uses a liquid hydrogen donor system (formic acid + Ru/C), represents an important step toward developing safer, more practical, and sustainable biorefinery processes.

Keywords: Sugarcane bagasse, catalytic fractionation, Ru/C catalyst, pulp, polyol solvents.

جزء جزء سازی کاتالیزوری باگاس نیشکر با استفاده از Ru/C در حلال‌های پلی‌ال تجدیدپذیر برای ارزش‌گذاری یکپارچه لیگنین و کربوهیدرات

شکیبا باقری^۱، علی عبدالخانی^{۲*}، یحیی همزه^۳، علیرضا عشوری^۴

- ۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران
 ۲- نویسنده مسئول، استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران. رایانامه: Abdolkhani@ut.ac.ir
 ۳- استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران
 ۴- استاد، گروه فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: آذر ۱۴۰۴

تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۵

چکیده

بیان مساله و اهداف: با افزایش نیاز به منابع پایدار و کاهش استفاده از سوخت‌های فسیلی، توسعه زیست‌پالایشگاه‌ها برای تبدیل مؤثر زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی، مانند باگاس نیشکر، اهمیت یافته است. چالش اصلی، جداسازی مؤثر سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین با کمترین تخریب ممکن است. روش‌های معمول جداسازی لیگنین به گاز هیدروژن خارجی نیاز دارند که پرهزینه و خطرناک است. این پژوهش، یک روش ایمن‌تر مبتنی بر جزء-سازی کاتالیزوری بدون استفاده از گاز هیدروژن (H_2) را بررسی می‌کند. در این روش از کاتالیزور روتینیوم بر روی کربن (Ru/C) و اسید فرمیک به‌عنوان دهنده هیدروژن استفاده شده و تأثیر دو حلال تجدیدپذیر با نقطه جوش بالا، گلیسرول و ۱،۴- بوتان‌دیول، در شرایط یکسان بررسی شده است.

مواد و روش‌ها: ماده اولیه مورد استفاده، باگاس نیشکر با ترکیب اولیه مشخص بود. فرآیند در یک راکتور ناپیوسته فولاد ضدزنگ انجام گرفت. در هر آزمایش، مقادیر معینی از باگاس، کاتالیزور Ru/C، اسید فرمیک و محلول حاوی یکی از حلال‌های پلی‌ال و آب، در راکتور مخلوط و تحت همزدن به دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیده و به مدت ۵ ساعت نگهداری شد. پس از اتمام واکنش و خنک‌کاری، محتوای راکتور فیلتر شد تا فاز جامد (پالپ سلولزی) از فاز مایع جدا شود. ترکیب شیمیایی پالپ (مقادیر سلولز، همی‌سلولزها و لیگنین) مطابق روش استاندارد مؤسسه ملی انرژی‌های تجدیدپذیر آمریکا (NREL1) و با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC²) تعیین گردید. از فاز مایع، روغن لیگنین توسط حلال دی‌کلرومتان استخراج و پس از تغلیظ، ترکیبات آن با استفاده از کروماتوگرافی گازی طیف‌سنج جرمی (GC/MS³) شناسایی و کمی‌سازی شد. شاخص‌های عملکردی کلیدی شامل بازیابی جرم جامد، درصد لیگنین‌زدایی، حذف همی‌سلولزها، حفظ سلولز و بازده مونومرهای فنولی محاسبه گردید.

نتایج: نتایج به وضوح نشان داد که انتخاب حلال، گزینش پذیری فرآیند را به طور کامل کنترل می‌کند. سامانه ۱،۴- بوتان‌دیول با ایجاد هم‌افزایی مؤثر با سامانه کاتالیزوری، به عملکرد متعادل دست یافت. این سامانه منجر به لیگنین‌زدایی ۳۷/۷۸ درصد و حذف ۷۶/۱۰ درصدی همی‌سلولزها شد، در حالی که ۶۳/۸ درصد سلولز اولیه را حفظ نمود. پالپ تولیدی در این شرایط از خلوص سلولزی حدود ۷۰ درصد برخوردار بود. همچنین، بازده کل مونومرهای فنولی در این سامانه به‌طور قابل‌توجهی بالاتر بود و توزیع محصول عمدتاً شامل مونومرهای با زنجیره کوتاه مانند گویاکول بود. در مقابل، سامانه گلیسرول یک الگوی عملکردی کاملاً متفاوت را آشکار کرد. این سامانه قادر به حذف استثنایی

¹ National Renewable Energy Laboratory

² High Performance Liquid Chromatography

³ Gas chromatography

همی سلولزها (۹۱/۹۲ درصد) بود، اما لیگنین زدایی در آن بسیار ناچیز (۳/۲۸ درصد) باقی ماند. در این سامانه، تشکیل مونومرهای با زنجیره بلندتر مشهود بود. داده‌ها نشان می‌دهد که گلیسرول به دلیل ویسکوزیته و قطبیت بالا، احتمالاً نفوذ کاتالیزور به ساختار لیگنین را محدود کرده و هیدرولیز اسیدی همی سلولزها را به مسیر غالب تبدیل می‌کند.

نتیجه گیری: این پژوهش به صورت تجربی اثبات کرد که مهندسی محیط واکنش از طریق انتخاب هوشمندانه حلال، یک اهرم قدرتمند برای هدایت گزینش پذیری فرایندهای جزء جزء سازی کاتالیزوری است. ۴،۱-بوتان دیول به عنوان حلالی که هم افزایی بهتری ایجاد می‌کند، برای دستیابی هم زمان به پالپ سلولزی با کیفیت و روغن لیگنین غنی از مونومر در یک فرایند یکپارچه پیشنهاد می‌شود. موفقیت این فرایند بدون نیاز به هیچ منبع خارجی گاز H_2 ، با استفاده از سامانه دهنده هیدروژن مایع (اسید فرمیک + Ru/C)، گامی مهم به سوی توسعه فرایندهای زیست پالایشگاهی ایمن تر، عملی تر و پایدار محسوب می‌گردد.

واژه های کلیدی: باگاس نیشکر، جزء جزء سازی کاتالیزوری، کاتالیزور Ru/C، پالپ، حلال های پلی ال.

مقدمه

گذار به سمت اقتصاد زیستی پایدار و چرخشی، پژوهش‌ها را برای بهره‌وری مؤثر زیست توده‌های لیگنوسلولزی تشدید کرده است. باگاس نیشکر، به عنوان یک پسماند عمده کشاورزی-صنعتی ناشی از تولید شکر و اتانول، یک ماده اولیه فراوان، کم هزینه و امیدبخش برای تولید سوخت‌ها، مواد شیمیایی و مواد زیستی به شمار می‌رود. با این حال، ساختار مقاوم آن متشکل از سلولز، همی سلولزها و لیگنین که در یک ماتریکس پیچیده به هم پیوند خورده‌اند، چالشی بزرگ در مسیر استفاده کامل از آن ایجاد می‌کند. فرایند جزء جزء سازی مؤثر که این سه جزء اصلی را به جریان‌های مجزا و قابل پردازش تفکیک می‌کند، گام اولیه حیاتی برای هر زیست پالایشگاه یکپارچه محسوب می‌شود. بهره‌برداری کامل از زیست توده‌های لیگنوسلولزی به عنوان جایگزینی تجدیدپذیر برای منابع فسیلی، نیازمند توسعه روش‌های کارآمد و اقتصادی برای جزء جزء سازی و تبدیل اجزای آن است [۱-۳].

راهبردهای مرسوم جزء جزء سازی مانند خمیرسازی کرافت یا سولفیت، عمدتاً تنها بر سلولز برای تولید کاغذ متمرکز بوده و لیگنین را به عنوان یک محصول جانبی یا سوخت کم ارزش رها می‌کنند. با این حال، مفاهیم مدرن زیست پالایشگاهی، هدف ارزش آفرینی کامل برای تمامی اجزا را دنبال می‌کنند. در این راستا، «جزء جزء سازی کاتالیزوری» به ویژه فرایندهای ارگانوسولو در حضور کاتالیزورهای ناهمگن، به عنوان یک راهبرد قدرتمند ظهور یافته است. این رویکرد ضمن تخریب لیگنین به

جریانی از مونومرها و الیگومرهای آروماتیک (روغن لیگنین)، یک خمیر غنی از کربوهیدرات را نیز به صورت جامد حفظ می‌کند و مسیرهای تبدیل جداگانه‌ای را برای بیشینه سازی ارزش ممکن می‌سازد. دستیابی به این اهداف مستلزم طراحی یک محیط واکنش بهینه است که بتواند چالش‌های حل شدن لیگنین، شکست پیوندهای شیمیایی آن و تثبیت محصولات را به طور هم زمان پوشش دهد [۴، ۵].

انتخاب حلال و کاتالیزور در تعیین بازده و گزینش پذیری این فرایند نقشی اساسی دارد. پلی ال‌های تجدیدپذیر مانند گلیسرول و ۴،۱-بوتان دیول، به عنوان حلال‌های سبز، زیست تخریب پذیر و با منشأ بالقوه زیستی برای فراوری زیست توده مورد توجه قرار گرفته‌اند. نقطه جوش بالا و خاصیت قطبی این مواد، انحلال پذیری لیگنین را در شرایط نسبتاً ملایم تسهیل می‌کند. هنگامی که این حلال‌ها با یک کاتالیزور قوی مانند Ru/C که به خاطر فعالیت هیدروژناسیون و هیدروژنولیز خود شناخته شده است، همراه شوند، می‌توانند در واکنش‌های تثبیت درجا مشارکت کرده و از تراکم مجدد لیگنین جلوگیری کرده و بازده مونومرهای با ساختار مشخص را افزایش دهند. با وجود این پتانسیل، یک مطالعه تطبیقی مستقیم این پلی ال‌های خاص تحت شرایط کاتالیزوری یکسان، با تمرکز بر تحلیل جامع هر دو جریان محصولی، هنوز به اندازه کافی مورد بررسی قرار نگرفته است [۶-۹].

بسیاری از فرایندهای متعارف جزء جزء سازی کاتالیزوری، به تزریق گاز H_2 خارجی تحت فشار وابسته هستند که ملاحظات ایمنی و هزینه‌های سرمایه‌ای قابل

فرآیندهای جزء جزء سازی کاتالیزوری ایمن تر، کارآمدتر و با پتانسیل بیشتر برای مقیاس پذیری صنعتی باشد.

مواد و روش ها

مواد

باگاس نیشکر به عنوان ماده اولیه اصلی مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب شیمیایی اولیه این ماده که بر اساس روش استاندارد NREL تعیین شد، شامل لیگنین (۲۱/۳ درصد وزنی)، سلولز (۴۱ درصد وزنی) و همی سلولزها (۲۳/۲ درصد وزنی) بود.

باگاس خام ابتدا توسط یک آسیاب مخصوص به ذرات ریز تبدیل شد. سپس این ذرات از یک الک استاندارد با اندازه مش ۲۰ (معادل قطر ذرات ۸۵۰ میکرومتر) عبور داده شدند تا توزیع اندازه یکنواختی حاصل شود. بخش عبور کرده از الک، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک شده و به وزن ثابت برسد. نمونه خشک شده در دسیکاتور نگهداری شد تا پیش از واکنش، رطوبت جذب نکند.

کاتالیزور جامد مورد استفاده در این پژوهش، Ru/C با درصد وزنی فلز فعال ۵ درصد بود. همچنین، گلیسرول (با درجه خلوص $\leq 99\%$) و ۴،۱-بوتان دیول (با درجه خلوص $\leq 99\%$) به عنوان حلال های اصلی و اسید فرمیک (با درجه خلوص ۹۸ درصد) به عنوان دهنده هیدروژن و کاتالیزور اسیدی هم کار به کار گرفته شدند. کلیه مواد شیمیایی و کاتالیزور از شرکت Wuxi Chemical Equipment Co., Ltd، واقع در استان جیانگسو، چین تهیه و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

روش ها

روش انجام واکنش جزء جزء سازی کاتالیزوری

فرآیند جزء جزء سازی کاتالیزوری در یک راکتور ناپیوسته از جنس فولاد ضد زنگ با حجم مفید ۱۰۰ میلی لیتر انجام شد. در یک آزمایش استاندارد، مقادیر مشخص شده از مواد شامل پودر باگاس نیشکر (۵ گرم)، کاتالیزور Ru/C (۰/۵ گرم، معادل ۱۰ درصد وزنی نسبت به زیست توده)، اسید فرمیک (۰/۵ میلی لیتر) و ۵۰ میلی لیتر محلول حلال (شامل ۲۵ میلی لیتر حلال آلی گلیسرول یا

توجهی به همراه دارد. از سوی دیگر، استفاده از حلال های متداول با نقطه جوش پایین (مانند اتانول) نیازمند کار در فشارهای بالا برای حفظ شرایط مایع است. در نتیجه، توسعه فرآیندهای جایگزین که وابستگی به H_2 خارجی را حذف کرده و در عین حال از مزایای عملیاتی برخوردار باشند، از اولویتهای تحقیقاتی است [۱۷].

یک راه حل نوظهور، به کارگیری سیستم های انتقال هیدروژن درجا است که در آن، از یک دهنده هیدروژن مایع (مانند الکل ها یا اسیدهای کربوکسیلیک) در کنار یک کاتالیزور مناسب استفاده می شود. در این میان، اسید فرمیک به دلیل قابلیت تجزیه آسان بر روی کاتالیزورهای فلزی و تولید هیدروژن فعال، یک دهنده هیدروژن امیدبخش شناخته می شود. از طرفی، انتخاب حلال نیز نقشی تعیین کننده دارد. حلال های پلی ال با نقطه جوش بالا (نظیر گلیسرول و ۴،۱-بوتان دیول) این امکان را فراهم می کنند تا واکنش در دماهای مطلوب (~ 200 درجه سانتی گراد) تحت فشار بخار نسبتاً پایینی انجام شود که مزایای عملیاتی و ایمنی قابل توجهی در پی دارد [۱۱-۱۰].

این پژوهش با هدف ارائه یک راه حل یکپارچه، به بررسی فرآیند جزء جزء سازی کاتالیزوری باگاس نیشکر در یک سیستم نوین می پردازد. هسته این سیستم متشکل از: (الف) کاتالیزور جامد Ru/C، (ب) اسید فرمیک به عنوان دهنده هیدروژن و کمک کاتالیزور اسیدی، و (ج) یکی از حلال های پلی ال با نقطه جوش بالا (گلیسرول یا ۴،۱-بوتان دیول) است. طراحی این سیستم به گونه ای است که به طور کامل از تزریق گاز هیدروژن خارجی بی نیاز باشد.

هدف اصلی این مطالعه، ارزیابی سیستماتیک و مقایسه ای عملکرد این سیستم یکپارچه با دو حلال مختلف تحت شرایط عملیاتی یکسان است. کارایی فرآیند از طریق آنالیزهای جامع ارزیابی خواهد شد: ترکیب و بازده روغن لیگنین با استفاده از GC مشخص می شود و میزان لیگنین زدایی، حذف همی سلولزها و حفظ سلولز در پالپ سلولزی باقی مانده، مطابق روش استاندارد NREL و با به کارگیری HPLC تعیین می گردد. این رویکرد تحلیلی یکپارچه، ارزیابی دقیق و کمی از تأثیر انتخاب حلال بر بازده و گزینش پذیری کلی فرآیند را ممکن می سازد. نتایج این تحقیق می تواند گامی در جهت طراحی

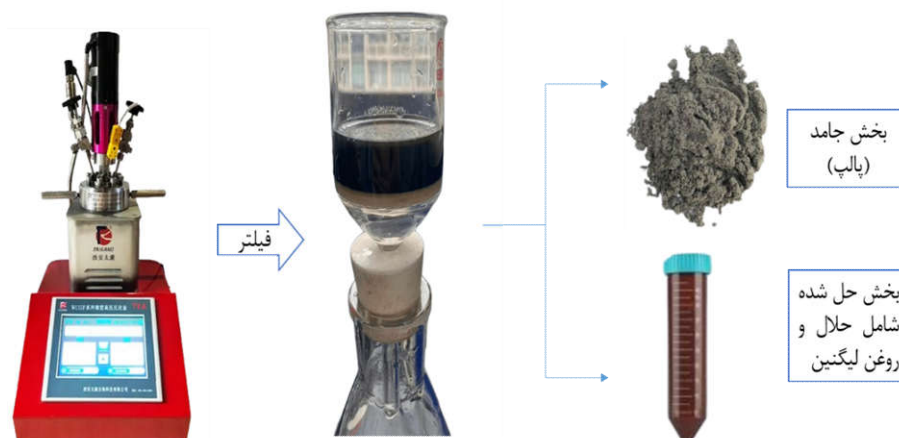
واکنش، راکتور به سرعت در حمام آب سرد خنک شد. محتوای راکتور از یک فیلتر غشایی با اندازه تخلخل ۰/۲ میکرومتر عبور داده شد تا فاز جامد (پالپ سلولزی) از فاز مایع (لیکور واکنش) به طور کامل جدا گردد. فاز جامد جمع آوری شده و برای مراحل بعدی آنالیز آماده شد [۹].

۴،۱-بوتان دیول و ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه) داخل راکتور بارگیری شد.

راکتور به خوبی بسته شده و مخلوط واکنش تحت سرعت همزدن ۵۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. سپس راکتور تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد گرم شده و این دما به مدت ۵ ساعت ثابت نگه داشته شد. پس از اتمام زمان



شکل ۱- بارگذاری راکتور



شکل ۲- فیلتر لیکور حاصل، پس از فرآیند جزء جزء سازی

واکنش اضافه شد تا یک سیستم دو فاز آبی-آلی تشکیل شود. در این سیستم، ترکیبات فنولی لیگنین عمدتاً در فاز آلی (DCM) و حلال‌های پلی‌ال در فاز آبی حل می‌شوند. فاز آلی حاوی DCM و ترکیبات لیگنین، به دقت جدا شده و در یک دستگاه تبخیر دورانی (روتاری) در دمای

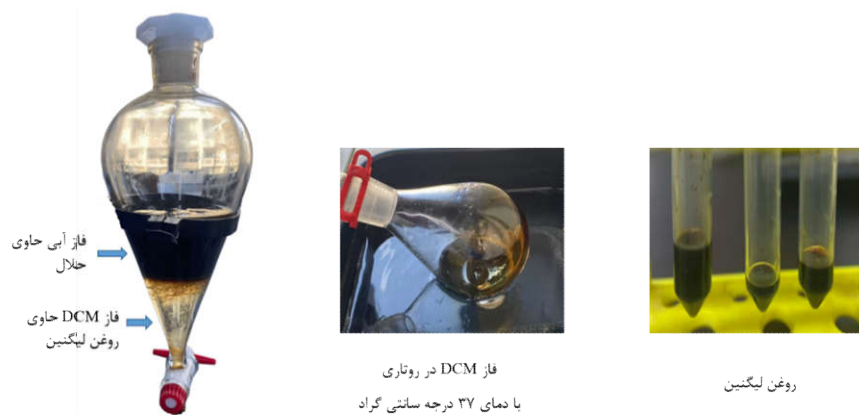
استخراج و آنالیز روغن لیگنین

لیکور واکنش حاوی محصولات محلول لیگنین، حلال و آب، برای جدا سازی و تغلیظ مونومرهای فنولی مورد پردازش قرار گرفت. به این منظور، ۶۰ میلی لیتر آب دیونیزه و ۲۰ میلی لیتر دی‌کلرومتان (DCM) به لیکور

تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و حفظ نهایی به مدت ۵ دقیقه در این دما استفاده شد. گاز حامل هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹ و سرعت جریان ثابت ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم تزریق ۱ میکرولیتر، دمای انژکتور ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد، منبع یون‌سازی با برخورد الکترونی در انرژی ۷۰ الکترون‌ولت، دامنه جرمی اسکن از ۳۵ تا ۵۰۰ واحد جرمی به ازای بار (m/z) و دمای رابط ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. شناسایی ترکیبات با مقایسه طیف جرمی و زمان بازداری آن‌ها با کتابخانه استاندارد NIST2017 و در صورت امکان با تزریق استانداردهای معتبر انجام شد.

۳۷ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ ملایم قرار گرفت تا حلال DCM به طور کامل تبخیر شود. روغن لیگنین تغلیظ‌شده باقی‌مانده، توزین شد و برای شناسایی و کمی‌سازی ترکیبات تشکیل‌دهنده آن، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی کوپل شده با طیف‌سنج جرمی-GC (MS1 مدل TSQ8000) (شرکت ترمو فیشر ساینتیفیک، ایالات متحده) آنالیز شد [۱۲].

شرایط آنالیز GC-MS به شرح زیر بود: از ستون کروماتوگرافی HP-5MS (۵٪ فنیل متیل پلی‌سیلوکسان؛ ابعاد: ۳۰ متر $\times$ ۰.۲۵ میلی‌متر $\times$ ۰/۲۵ میکرومتر) با برنامه دمایی آغازین ۵۰ درجه سانتی‌گراد (نگهداری ۲ دقیقه)، افزایش دما با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه



شکل ۳- استخراج روغن لیگنین با استفاده از DCM

گردید [۱۳]:

بازده کل مونومرهای فنولی و گزینش پذیری نسبت به مونومرهای شاخص، مطابق روابط (۱) و (۲) محاسبه

$$(۱) \quad \text{بازده مونومر فنولی} = \frac{\text{جرم کل مونومر های فنولی استخراج شده (گرم)}}{\text{جرم لیگنین کاشون در زیست توده اولیه (گرم)}} \times ۱۰۰$$

$$(۲) \quad \text{گزینش پذیری} = \frac{\text{بازده کل مونومر های فنولی}}{\text{بازده یک مونومر فنولی}} \times ۱۰۰$$

دو مرحله‌ای با اسید سولفوریک قرار گرفته و قندهای آزادشده با استفاده از HPLC مجهز به آشکارساز ضریب شکست (RID) و ستون مناسب، اندازه‌گیری شدند. مقادیر سلولز، همی سلولزها و لیگنین نامحلول بر اساس روابط (۳) تا (۵) محاسبه شدند [۱۴]:

$$(۳) \quad \text{سلولز (\%)} = \frac{\text{غلظت گلوکز (گرم/لیتر)} \times ۰/۰۸۷ \times ۰/۶ \times (\text{لیتر})}{\text{جرم نمونه اولیه (گرم)}} \times ۱۰۰$$

$$(۴) \quad \text{همی سلولز (\%)} = \frac{\text{غلظت گلوکز و آرابینوز (گرم/لیتر)} \times ۰/۰۸۷ \times ۰/۸۸ \times (\text{لیتر})}{\text{جرم نمونه اولیه (گرم)}} \times ۱۰۰$$

$$(۵) \quad \text{لیگنین نامحلول (\%)} = \frac{\text{جرم اولیه} - \text{جرم ثانویه}}{\text{جرم نمونه اولیه (گرم)}} \times ۱۰۰$$

فرآوری در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد در کوره هستند. همچنین، شاخص‌های کلیدی عملکرد فرآیند شامل بازیابی جامد، حفظ سلولز، حذف همی سلولزها و درجه لیگنین‌زدایی با استفاده از روابط (۶) تا (۹) محاسبه گردید [۱۴]:

که در آن ۰/۰۸۷ حجم مایع هیدرولیز شده است. ۰/۹ و ۰/۸۸ به ترتیب ضرایب تبدیل گلوکز به سلولز و زایلوز/آرابینوز به همی سلولز هستند. جرم اولیه و جرم ثانویه، جرم جامدات نامحلول پس از خشک شدن در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد و جامدات باقیمانده پس از

$$(۶) \quad \text{بازیابی جامد (\%)} = \frac{\text{وزن پالپ خشک پس از جزء جزء سازی (گرم)}}{\text{وزن زیست توده اولیه (گرم)}} \times ۱۰۰$$

$$(۷) \quad \text{حفظ سلولز (\%)} = \frac{\text{وزن سلولز در پالپ باقی مانده پس از جزء جزء سازی (گرم)}}{\text{وزن سلولز در زیست توده اولیه (گرم)}} \times ۱۰۰$$

$$(۸) \quad \text{حذف همی سلولز (\%)} = ۱ - \frac{\text{وزن همی سلولز در زیست توده اولیه (گرم)}}{\text{وزن همی سلولز در پالپ باقی مانده پس از جزء جزء سازی (گرم)}} \times ۱۰۰$$

وزن لیگنین در پالپ باقی ماند پس از جزء جزء سزی (گرم)

وزن لیگنین در زیست توده اولیه (گرم) $\times 100$ لیگنین زدایی (%) = ۱ -

(۹)

نتایج و بحث

داده‌های بازیابی جرم و گزینش پذیری فرآیند، وابستگی شدیدی به ماهیت حلال پلی‌ال مورد استفاده نشان داد (جدول ۱).

ارزیابی کارایی جزء جزء سازی بر اساس انتخاب حلال

جدول ۱- مقایسه عملکرد دو حلال در جزء جزء سازی کاتالیزوری باگاس نیشکر

پارامتر	بوتان دیول/آب	گلیسرول/آب	باگاس اولیه
بازیابی جامد (%)	۵۶/۸	۶۱/۲	-
لیگنین زدایی (%)	۳۷/۷۸	۳/۲۸	-
حذف همی سلولزها (%)	۷۶/۱۰	۹۱/۹۲	-
حفظ سلولز (%)	۶۳/۸	۶۲/۷۶	-
ترکیب پالپ (%) وزنی			
لیگنین	۲۳/۳۳	۳۳/۶۶	۲۱/۳
همی سلولزها	۹/۴۰	۳/۰۶	۲۳/۲
سلولز	۴۴/۷۰	۴۲/۰۵	۴۱
مقدار واقعی (گرم در ۱۰۰ گرم باگاس)			
لیگنین	۱۳/۲	۲۰/۶	۲۱/۳
همی سلولزها	۵/۳	۱/۹	۲۳/۲
سلولز	۲۵/۴	۲۵/۷	۴۱

نکته: مقادیر واقعی اجزا از رابطه (درصد جزء در پالپ $\times$ درصد بازیابی جامد) / ۱۰۰ محاسبه شده‌اند.

نیز مشابه بود (۶۱/۲ درصد)، اما توزیع محصول به‌طور کیفی تغییر کرد. قابل توجه‌ترین مشاهده، کارایی استثنایی حذف همی سلولزها (۹۱/۹۲ درصد) و در عین حال لیگنین زدایی بسیار محدود (۳/۲۸ درصد) بود. این نتایج پارادوکس گونه نشان می‌دهد که گلیسرول تحت شرایط اعمال شده، گزینش پذیری فوق‌العاده‌ای برای حل و هیدرولیز همی سلولزها از خود نشان می‌دهد، اما قادر به نفوذ و تخریب مؤثر ساختار لیگنین نیست. در نتیجه، سلولز با بازده ۶۲/۷۶ درصد حفظ شد که اندکی کمتر از سیستم بوتان دیول بود.

این تفاوت فاحش را می‌توان به ماهیت شیمیایی این دو پلی‌ال نسبت داد. گلیسرول با دارا بودن سه گروه هیدروکسیل، یک مولکول بسیار قطبی و پروتیک است که می‌تواند پیوندهای هیدروژنی قوی با همی سلولزها (به ویژه زایلان) برقرار کرده و آن را به‌طور انتخابی حل کند. با این حال، همین ویژگی می‌تواند منجر به ایجاد یک محیط

همان‌طور که در داده‌های کمی مشاهده می‌شود، سیستم‌های حلالی گلیسرول/آب و ۴۰۱-بوتان دیول/آب، الگوهای عملکردی کاملاً متمایزی را ارائه کردند. در سیستم بوتان دیول/آب، بازیابی نسبتاً بالای جامد (۵۶/۸ درصد) همراه با حذف قابل توجه همی سلولزها (۷۶/۱۰ درصد) و لیگنین زدایی متوسط (۳۷/۷۸ درصد) به دست آمد. در این شرایط، حفظ سلولز در سطح مطلوب ۶۳/۸ درصد بود. این مجموعه داده‌ها حاکی از آن است که بوتان دیول یک حلال مؤثر برای حذف ترجیحی همی سلولزها و تخریب بخشی از لیگنین است، در حالی که ماتریکس سلولزی را تا حد زیادی حفظ می‌کند. چنین الگویی منجر به تولید یک پالپ سلولزی غنی از سلولز می‌شود که برای فرآورده‌های هیدرولیز آنزیمی یا تولید خمیر کاغذ ایده‌آل است.

در مقابل، سیستم گلیسرول/آب نتایج چشمگیر و متفاوتی را نشان داد. اگرچه بازیابی جامد در این سیستم

تولید گلوکز و سوخت‌های زیستی نسل دوم محسوب می‌شود. همچنین، میزان لیگنین باقی‌مانده در آن ممکن است برای فرآورده‌های تولید خمیر کاغذ با روش‌های مکمل، قابل قبول باشد.

مبنای شیمیایی این تفاوت فاحش را می‌توان در ساختار و خواص حلال‌ها جستجو کرد. گلیسرول با قطبیت و خاصیت پروتیک بسیار بالا، به نظر می‌رسد به‌طور انتخابی با زنجیره‌های همی‌سلولزها (عمدتاً زایلان) برهمکنش داده و آنها را هیدرولیز و حل می‌کند، اما به دلیل ویسکوزیته بالا و اندازه مولکولی کوچک، قادر به نفوذ مؤثر به درون ساختار متراکم لیگنین برای شکستن پیوندهای اتری آن نیست. برعکس، بوتان‌دیول با داشتن یک زنجیره هیدروکربنی بلندتر، تعادل بهتری بین آب‌دوستی و آب‌گریزی برقرار کرده و ممکن است همزمان به حل لیگنین و همی‌سلولزها کمک کند. طول زنجیره آن همچنین می‌تواند ویسکوزیته محیط را کاهش داده و نفوذ کاتالیزور Ru/C و گونه‌های فعال هیدروژن (حاصل از اسید فرمیک) را به داخل دیواره سلولی تسهیل نماید، که منجر به تخریب همزمان هر دو جزء می‌گردد [۱۸، ۱۶].

یک یافته جالب و کلیدی این پژوهش، عملکرد متضاد گلیسرول در مقایسه با انتظارات متعارف است. در حالی که گلیسرول در بسیاری از مطالعات به عنوان یک حلال مؤثر برای تخریب و انحلال لیگنین معرفی شده است، در سیستم کاتالیزوری حاضر (شامل Ru/C و اسید فرمیک)، این حلال منجر به لیگنین‌زدایی بسیار محدود (۳/۲۸ درصد) شد. این تناقض ظاهری را می‌توان به ماهیت پیچیده و وابسته به شرایط برهمکنش‌های سه‌گانه بین حلال، کاتالیزور و دهنده هیدروژن نسبت داد. به نظر می‌رسد در شرایط اعمال‌شده (۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، حضور اسید فرمیک و کاتالیزور Ru/C)، گلیسرول گزینش‌پذیری خود را به سمت هیدرولیز گسترده همی‌سلولزها (۹۱/۹۲ درصد) معطوف کرده است. یک فرضیه قابل قبول این است که اسید فرمیک به عنوان یک اسید قوی‌تر، نقش کاتالیزور اسیدی غالب را بر عهده گرفته و محیط را به سمت هیدرولیز همی‌سلولزها سوق داده است. از سوی دیگر، ممکن است ویسکوزیته بالاتر گلیسرول در دمای واکنش، نفوذ فیزیکی کاتالیزور Ru/C را به درون ساختار لیگنین محدود کرده و از دسترسی کاتالیزور به پیوندهای اتری لیگنین (β -O-4) جلوگیری نماید. این موضوع

بسیار چسبناک و قطبی شود که نفوذ کاتالیزور (Ru/C) و دهنده هیدروژن (اسید فرمیک) به درون ماتریکس متراکم لیگنین-سلولز را محدود کند، در نتیجه از تخریب مؤثر لیگنین جلوگیری به عمل آید. از طرف دیگر، بوتان‌دیول با داشتن طول زنجیره بلندتر و آب‌گریزی نسبی، ممکن است تخریب همزمان لیگنین و همی‌سلولزها را از طریق مکانیزم‌های مختلف انتقال هیدروژن تسهیل کند [۱۶-۱۵].

این مشاهدات به وضوح نشان می‌دهد که هدف فرآیند، عامل تعیین‌کننده در انتخاب حلال است. اگر هدف اصلی تولید پالپ سلولزی عاری از همی‌سلولزها باشد، گلیسرول گزینه برتر است. اما اگر هدف، تخریب مؤثر لیگنین برای تولید مونومرهای آروماتیک در کنار حفظ سلولز باشد، بوتان‌دیول کارایی بسیار بالاتری دارد.

ویژگی‌های پالپ سلولزی باقی‌مانده و کیفیت آن

نتایج آنالیز ترکیباتی پالپ باقی‌مانده (جدول ۱)، به وضوح تأثیر متضاد دو حلال بر کیفیت و ترکیب محصول جامد را نشان می‌دهد. پالپ حاصل از سیستم گلیسرول/آب، بازتاب‌دهنده لیگنین‌زدایی بسیار محدود (۳/۲۸ درصد) است. محتوای لیگنین در این پالپ به میزان قابل‌توجهی بالا باقی می‌ماند، در حالی که همی‌سلولزها به طور عمده حذف شده (۹۱/۹۲ درصد). این ترکیب خاص (پالپ غنی از لیگنین و فاقد همی‌سلولزها)، یک محصول میانی غیرمعمول و جالب‌توجه است. از یک سو، حذف گسترده همی‌سلولزها دسترسی به ماتریکس لیگنین-سلولز را افزایش می‌دهد و از سوی دیگر، حضور بالای لیگنین می‌تواند مانع از هیدرولیز کارآمد سلولز شود. بنابراین، کاربرد اصلی این پالپ ممکن است در فرآورده‌هایی باشد که هدف، استخراج یا اصلاح لیگنین باقی‌مانده است، یا نیاز به یک پرکننده یا ماده کامپوزیتی با خاصیت آب‌گریزی دارد [۱۷].

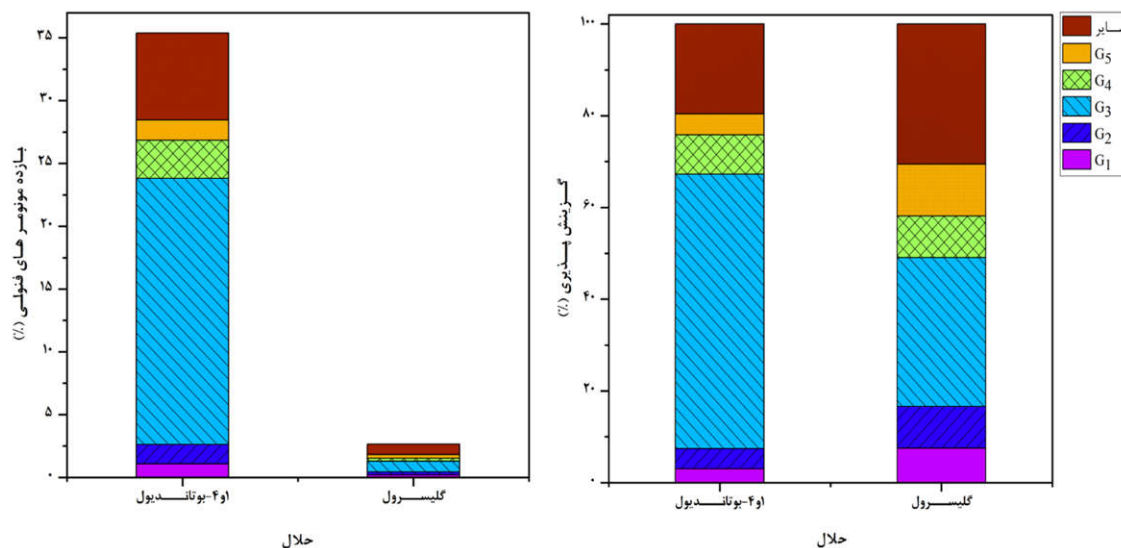
در مقابل، پالپ تولیدشده توسط سیستم بوتان‌دیول/آب، کیفیتی کاملاً متفاوت و از نظر صنعتی مطلوب‌تر را نشان می‌دهد. با وجود لیگنین‌زدایی متوسط (۳۷/۷۸ درصد) و حذف قوی همی‌سلولزها (۷۶/۱۰ درصد)، محتوای سلولز در این پالپ افزایش یافته است. این پالپ سلولزی با خلوص بالا و محتوای لیگنین پایین، به‌وضوح یک منبع ایده‌آل برای هیدرولیز آنزیمی به منظور

که بهینه‌سازی فرآیندهای کاتالیزوری پیچیده، نیازمند درک عمیق از برهمکنش‌های همه اجزا در شرایط عملیاتی واقعی است.

ترکیب شیمیایی و بازده روغن لیگنین

نتایج حاصل از آنالیز GC روغن لیگنین استخراج‌شده، تأثیر قاطع انتخاب حلال بر بازده و توزیع مونومرهای فنولی را آشکار می‌سازد. داده‌های کمی مرتبط در شکل ۴ خلاصه شده‌اند.

نشان‌دهنده حساسیت بالای مسیرهای واکنش به ترکیب دقیق سیستم کاتالیزوری-حلالی است و تأکید می‌کند که عملکرد یک حلال نمی‌تواند بدون در نظر گرفتن سایر اجزای سیستم پیش‌بینی شود. در مقابل، بوتان‌دیول با ویسکوزیته پایین‌تر و ساختار شیمیایی متفاوت، اجازه داد تا هم افزایی مؤثرتری بین انتقال هیدروژن از اسید فرمیک و فعالیت هیدروژنولیزی Ru/C برقرار شود که نتیجه آن، تخریب همزمان و متعادل‌تری از همی‌سلولزها و لیگنین بود. بنابراین، این مطالعه به وضوح نشان می‌دهد



شکل ۴- مقایسه بازده و گزینش پذیری مونومرهای فنولی شاخص در روغن لیگنین حاصل از فرآیند جزء جزء سازی کاتالیزوری باگاس نیشکر در دو سیستم حلال گلیسرول/آب و ۴،۱-بوتان‌دیول/آب.

G1: ۲-متوکسی‌فنول

G2: ۴-اتیل-۲-متوکسی‌فنول

G3: ۲-متوکسی-۴-پروپیل‌فنول

G4: ۴-هیدروکسی-۳-متوکسی‌فنیل پروپانول

G5: ۱- (۴-هیدروکسی-۳-متوکسی‌فنیل)-۲-پروپانول

سایر: سایر مونومرهای فنولی

مونومرهای قابل شناسایی در روغن لیگنین تبدیل شده‌اند.

اگرچه بازده کلی در سیستم گلیسرول پایین بود، اما توزیع محصول (گزینش پذیری) در دو سیستم کاملاً متمایز بود. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، سیستم گلیسرول/آب تمایل به تولید نسبی بیشتری از مونومرهای با زنجیره جانبی بلندتر، به ویژه مونومرهای از نوع G مانند ۲-متوکسی-۴-پروپیل‌فنول و ۱- (۴-

مشاهده شد که بازده کل مونومرهای فنولی در سیستم بوتان‌دیول/آب به‌طور قابل توجهی بالاتر از سیستم گلیسرول/آب بود. این یافته به‌وضوح با نتایج مربوط به لیگنین‌زدایی که مقادیر بالاتری را برای سیستم بوتان‌دیول نشان می‌داد (۳۷/۷۸ درصد در مقابل ۳/۲۸ درصد)، همخوانی کامل دارد و مؤید این است که بخش عمده‌ای از لیگنین حذف‌شده در این سیستم، به

مسیر فرآیند توسط ساختار شیمیایی حلال ارائه می‌دهد و امکان پیشنهاد یک مکانیزم منطبق با داده‌ها را فراهم می‌سازد. این مطالعه به وضوح نشان داد که دو حلال پلی‌ال، استراتژی‌های جزء جزء سازی کاملاً متفاوتی را دنبال می‌کنند. در حالی که ۴،۱-بوتان‌دیول برای حفظ ماتریکس سلولزی با خلوص بالا (۷۰٪ سلولز) و دستیابی به بازده کل بالاتر مونومرهای فنولی برتر بود، گلیسرول به طور انتخابی منجر به حذف تقریباً کامل همی‌سلولزها (۹۱/۹۲٪) شد.

این تفاوت آشکار در گزینش پذیری را می‌توان به برهمکنش‌های متفاوت حلال با اجزای زیست‌توده و سیستم کاتالیزوری نسبت داد. به نظر می‌رسد گلیسرول، به دلیل قطبیت و ماهیت پروتیک بالاتر، برهمکنش قوی‌تری از طریق پیوند هیدروژنی با زنجیره‌های همی‌سلولزها (عمدتاً زایلان) برقرار کرده و هیدرولیز کارآمد آن را موجب می‌شود. با این حال، همین ویژگی منجر به افزایش چشمگیر ویسکوزیته محیط واکنش می‌گردد که به نظر می‌رسد دسترسی فیزیکی کاتالیزور Ru/C به ساختار فشرده لیگنین را محدود کرده و از تخریب مؤثر آن جلوگیری می‌کند. در مقابل، ۱،۴-بوتان‌دیول با دارا بودن یک زنجیره هیدروکربنی انعطاف‌پذیر، تعادل بهینه‌ای بین آب‌دوستی و آب‌گریزی ایجاد می‌نماید. این تعادل نه تنها انحلال بخش‌های لیپوفیلیک لیگنین را تسهیل می‌کند، بلکه با حفظ ویسکوزیته پایین‌تر، انتقال جرم و نفوذ کاتالیزور به هر دو جزء لیگنین و همی‌سلولزها را به طور همزمان امکان‌پذیر می‌سازد.

عملکرد سیستم کاتالیزوری Ru/C+ اسید فرمیک به شدت وابسته به این محیط حلالی بود. داده‌ها حاکی از آن است که در محیط بوتان‌دیول، هم‌افزایی مؤثری بین اجزای سیستم برقرار می‌شود. یک مکانیزم پیشنهادی منطبق با مشاهدات، ارائه شده است: (۱) تولید هیدروژن فعال درجا از طریق جذب و دهیدروژناسیون اسید فرمیک روی سطح Ru/C ؛ (۲) در محیط بوتان‌دیول، این هیدروژن فعال و احتمالاً خود حلال به عنوان دهنده‌های ملایم، به‌طور همزمان به مکان‌های فعال لیگنین و همی‌سلولزها دسترسی یافته و منجر به هیدروژنولیز پیوندهای ۴-O-β لیگنین (تولید مونومرهایی مانند گایاکول و اتیل گایاکول) و هیدرولیز همی‌سلولزها

هیدروکسی-۳-متوکسی فنیل)-۲-پروپانول داشت. در مقابل، سیستم بوتان‌دیول/آب گزینش پذیری آشکاری به سمت مونومرهای با زنجیره کوتاه‌تر مانند ۲-متوکسی‌فنول (گایاکول) و ۴-اتیل-۲-متوکسی‌فنول نشان داد.

این الگوی متمایز توزیع محصول، شواهد مهمی درباره مسیرهای واکنش غالب تحت تأثیر حلال ارائه می‌دهد. غلبه مونومرهای گایاکول و اتیل گایاکول در سیستم بوتان‌دیول، نشان‌دهنده مسیر واکنش هیدروژنولیز مستقیم پیوندهای ۴-O-β لیگنین، به دنبال آن هیدروژناسیون گروه‌های کربونیل واکنش‌پذیر (مانند آلدهیدها) در زنجیره جانبی به گروه‌های آلکیل اشباع (مانند پروپیل یا اتیل) است. این امر حاکی از فعالیت مؤثر و هدفمند سیستم کاتالیزوری Ru/C-اسید فرمیک در محیط بوتان‌دیول است.

حضور قابل‌توجه مونومرهای پروپیل دار شده (۲-متوکسی-۴-پروپیل‌فنول) و مشتقات پروپانول (۱-۴-هیدروکسی-۳-متوکسی فنیل)-۲-پروپانول) در سیستم گلیسرول (علیرغم لیگنین‌زدایی کم)، می‌تواند نشان‌دهنده نقش فعال‌کنندگی یا مشارکت خود حلال گلیسرول در واکنش باشد. یک فرضیه قابل بررسی این است که گلیسرول ممکن است تحت شرایط واکنش، دستخوش فرآیندهای اصلاح یا دهیدروژناسیون جزئی قرار گیرد و به عنوان یک منبع واحد کربن یا یک عامل آلکیل‌کننده سبک برای قطعات فنولی اولیه عمل کند. همچنین، ممکن است ویسکوزیته بالا و ماهیت پروتیک شدید گلیسرول، فرآیندهای هیدروژناسیون نهایی را مهار کرده و منجر به تثبیت واسطه‌های با زنجیره بلندتر مانند (۴-هیدروکسی-۳-متوکسی فنیل پروپانول) شود.

در مجموع، این نتایج نه تنها بر تأثیر تعیین‌کننده حلال بر بازده، بلکه بر هدایت مسیرهای شیمیایی دقیق در طی فرآیند تخریب کاتالیزوری لیگنین تأکید می‌کنند. سیستم بوتان‌دیول برای تولید کارآمد مونومرهای ساده و با ارزش از لیگنین مناسب‌تر به نظر می‌رسد، در حالی‌که سیستم گلیسرول ممکن است مسیرهای شیمیایی جایگزین و پیچیده‌تری را ایجاد نماید.

نقش حلال و مکانیزم پیشنهادی

ترکیب و تحلیل یکپارچه یافته‌های مربوط به پالپ سلولزی و روغن لیگنین، تصویر روشنی از نحوه هدایت

به دلیل ایجاد هم افزایی برتر با این سیستم کاتالیزوری خاص، به عنوان حلال بهینه برای یک فرآیند جزء جزء سازی کارآمد و گزینشگر پیشنهاد می‌شود.

نتیجه‌گیری

این مطالعه به وضوح نشان داد که انتخاب حلال پلی‌ال در یک سامانه کاتالیزوری مبتنی بر انتقال هیدروژن مایع (Ru/C + اسید فرمیک)، عاملی تعیین‌کننده در گزینش پذیری فرآیند جزء جزء سازی باگاس نیشکر است. ۴،۱-بوتان‌دیول با ایجاد هم‌افزایی بهتر، منجر به تولید هم‌زمان پالپ سلولزی با خلوص بالا و روغن لیگنین غنی از مونومرهای ارزشمند شد، در حالی که گلیسرول مسیر کاملاً متفاوتی با حذف انتخابی شدید همی‌سلولزها در پیش گرفت. این یافته‌ها ثابت می‌کند که طراحی محیط واکنش از طریق انتخاب حلال، اهمی قدرتمند برای هدایت فرآیندهای زیست‌پالایشگاهی یکپارچه است. برای حرکت به سمت مقیاس‌پذیری و پایداری جامع (اقتصادی و زیست محیطی) این فناوری، پژوهش‌های آتی باید بر چند محور استراتژیک متمرکز شوند: (۱) بهینه‌سازی چرخه مواد با تمرکز بر امکان‌سنجی بازیافت و استفاده مجدد مستقیم حلال پلی‌ال و کاتالیزور Ru/C در چرخه‌های متوالی؛ (۲) بررسی مکانیزم‌های از دست رفتن فعالیت و راه‌کارهای احیای کاتالیزور در شرایط سخت واکنش (دمای بالا، محیط اسیدی)؛ (۳) ارزیابی چرخه عمر (LCA) و تحلیل فنی-اقتصادی (TEA2) این فرآیند در مقیاس بزرگ‌تر برای تعیین دقیق ردپای کربنی و توجیه‌پذیری اقتصادی آن؛ و (۴) اکتشاف و توسعه سامانه‌های کاتالیزوری پیشرفته‌تر (مانند کاتالیزورهای دو فلزی یا پایه‌های جدید) برای افزایش بیشتر گزینش پذیری به سمت محصولات با ارزش افزوده فوق‌العاده. پیگیری این مسیرهای پژوهشی، زمینه را برای تحقق عملی یک فرآیند جزء جزء سازی کاتالیزوری کارآمد، اقتصادی و پایدار برای زیست‌پالایشگاه‌های آینده فراهم خواهد کرد.

می‌شوند؛ (۳) در محیط گلیسرول، ویسکوزیته بالا دسترسی به لیگنین را محدود کرده و هیدرولیز اسیدی همی‌سلولزها کاتالیز شده توسط اسید فرمیک به مسیر غالب تبدیل می‌گردد. همچنین، برهمکنش‌های ثانویه گلیسرول با قطعات فنولی ممکن است تشکیل مونومرهای پروپیل دار شده را توجیه کند.

مطالعات متعددی به بررسی کاتالیزورهای ناهمگن فلزی در فرآیندهای جزء جزء سازی زیست‌توده پرداخته‌اند. برای مثال، Brandner و همکاران (۲۰۲۵) از سیستم Ru/C همراه با متانول و گاز هیدروژن خارجی (۳۰ بار) برای فرآیند جزء جزء سازی چوب صنوبر استفاده کردند و به بازده مونومر لیگنین ۴۱/۴ درصد وزنی دست یافتند [۱۹]. در مقایسه، سیستم حاضر (سیستم حلال ۴،۱-بوتان‌دیول و آب) که از اسید فرمیک به عنوان دهنده هیدروژن مایع و بدون H₂ خارجی استفاده می‌کند، با بازده مونومری در محدوده قابل مقایسه (۳۵/۳۹ درصد وزنی)، کارایی مطلوبی را نشان می‌دهد. این امر، عملی بودن و ایمنی بالاتر رویکرد مبتنی بر انتقال هیدروژن با دهنده مایع را نسبت به سیستم‌های وابسته به گاز تحت فشار، برجسته می‌سازد.

به طور خلاصه، اگرچه هر یک از اجزای این سیستم (اسید فرمیک، Ru/C، پلی‌ال‌ها)، به تنهایی در مطالعات پیشین بررسی شده‌اند، اما ترکیب منحصربه‌فرد و مطالعه مقایسه‌ای سیستماتیک آنها تحت شرایط یکسان، بینش جدیدی ارائه می‌دهد. این پژوهش نشان می‌دهد که گزینش پذیری فرآیند را می‌توان نه تنها با تغییر کاتالیزور، بلکه با طراحی بهینه محیط حلالی و سیستم دهنده هیدروژن، به طور دقیق کنترل کرد. یافته‌های حاضر مسیرهایی را برای طراحی سیستم‌های کاتالیزوری-حلالی جدید با اهداف خاص در زیست‌پالایشگاه‌های آینده روشن می‌سازد.

این مطالعه به صورت تجربی نشان می‌دهد که اهداف متضاد یک زیست‌پالایشگاه یکپارچه، از طریق انتخاب هوشمندانه حلال در یک سیستم کاتالیزوری واحد قابل هدایت است. نتیجه برجسته دیگر، کارایی کامل فرآیند بدون نیاز به منبع خارجی گاز H₂ است که با استفاده از سیستم Ru/C و اسید فرمیک به عنوان یک سامانه دهنده هیدروژن مایع محقق شده و جایگزینی ایمن‌تر و عملی‌تر برای H₂ تحت فشار ارائه می‌دهد. بنابراین، ۴،۱-بوتان‌دیول

¹ Life Cycle Assessment

² Techno-Economic Analysis

- V.S.J., O'Hara, I.M. and Zhang, Z., 2020. Acid-catalyzed glycerol pretreatment of sugarcane bagasse: understanding the properties of lignin and its effects on enzymatic hydrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(28), pp.10380-10388.
- [11] Liu, X., Feng, S., Fang, Q., Jiang, Z. and Hu, C., 2020. Reductive catalytic fractionation of lignin in birch sawdust to monophenolic compounds with high selectivity. *Molecular Catalysis*, 495, p.111164.
- [12] Magalhães, S., Filipe, A., Melro, E., Fernandes, C., Vitorino, C., Alves, L., Romano, A., Rasteiro, M.G. and Medronho, B., 2021. Lignin extraction from waste pine sawdust using a biomass derived binary solvent system. *Polymers*, 13(7), p.1090.
- [13] Qiu, S., Guo, X., Huang, Y., Fang, Y. and Tan, T., 2019. Task-Specific Catalyst Development for Lignin-First Biorefinery toward Hemicellulose Retention or Feedstock Extension. *ChemSusChem*, 12(4), pp.944-954.
- [14] Shen, C., Li, W., Zhang, B., Xue, F., Dou, X., Zhang, X. and Jiang, Y., 2021. Valorization of lignin in native corn stover via fractionation-hydrogenolysis process over cobalt-supported catalyst without external hydrogen. *Molecular Catalysis*, 514, p.111832.
- [15] Song, G., Madadi, M., Sun, C., Shao, L., Tu, M., Abdulkhani, A., Zhou, Q., Lu, X., Hu, J. and Sun, F., 2023. Surfactants facilitated glycerol organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass by structural modification for co-production of fermentable sugars and highly reactive lignin. *Bioresource Technology*, 383, p.129178.
- [16] Tanis, M.H., Wallberg, O., Galbe, M. and Al-Rudainy, B., 2023. Lignin extraction by using two-step fractionation: a review. *Molecules*, 29(1), p.98.
- [17] Wang, K., Liu, K., Dai, L. and Si, C., 2024. Bioinspired multiscale cellulose/lignin-silver composite films with robust mechanical, antioxidant and antibacterial properties for ultraviolet shielding. *International Journal of Biological Macromolecules*, 258, p.129046.
- [18] Xie, X., Chen, M., Tong, W., Song, K., Wang, J., Wu, S., Hu, J., Jin, Y. and Chu, Q., 2023. Comparative study of acid-and alkali-catalyzed 1, 4-butanediol pretreatment for co-production of fermentable sugars and value-added lignin compounds. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 16(1), p.52.
- [19] Yong, K.J. and Wu, T.Y., 2023. Recent advances in the application of alcohols in extracting lignin with preserved β -O-4 content from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 384, p.129238.
- [1] Abdulkhani, A., Bagheri, S., Hosseinzadeh, J., Hedjazi, S. and Sun, F., 2025. Functionalization of Lignin by Sulfomethylation. In *Handbook of Lignin* (pp. 1-25). Singapore: Springer Nature Singapore.
- [2] Bagheri, S., Rahmaninia, M. and Behrooz, R., 2021. Performance of urea/NaOH as a green solvent in dissolving recycled cellulosic fiber fines residues. *Cellulose Chemistry and Technology*, 55(9-10), pp.971-979.
- [3] Van den Bosch, S., Schutyser, W., Vanholme, R., Driessen, T., Koelewijn, S.F., Renders, T., De Meester, B., Huijgen, W.J.J., Dehaen, W., Courtin, C.M. and Lagrain, B., 2015. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy & environmental science*, 8(6), pp.1748-1763.
- [4] Brandner, D.G., Vitoria, J.G., Kenny, J.K., Bussard, J.R., Jang, J.H., Woodworth, S.P., Vanbroekhoven, K., Román-Leshkov, Y. and Beckham, G.T., 2025. Lignin extraction and condensation as a function of temperature, residence time, and solvent system in flow-through reactors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 13(31), p.12573.
- [5] Chen, M., Li, Y., Liu, H., Zhang, D., Shi, Q.S., Zhong, X.Q., Guo, Y. and Xie, X.B., 2023. High value valorization of lignin as environmental benign antimicrobial. *Materials Today Bio*, 18, p.100520.
- [6] Cheng, F., Sun, J., Wang, Z., Zhao, X. and Hu, Y., 2019. Organosolv fractionation and simultaneous conversion of lignocellulosic biomass in aqueous 1, 4-butanediol/acidic ionic-liquids solution. *Industrial Crops and Products*, 138, p.111573.
- [7] Ebikade, E.O., Samulewicz, N., Xuan, S., Sheehan, J.D., Wu, C. and Vlachos, D.G., 2020. Reductive catalytic fractionation of agricultural residue and energy crop lignin and application of lignin oil in antimicrobials. *Green Chemistry*, 22(21), pp.7435-7447.
- [8] Facas, G.G., Brandner, D.G., Bussard, J.R., Román-Leshkov, Y. and Beckham, G.T., 2023. Interdependence of solvent and catalyst selection on low pressure hydrogen-free reductive catalytic fractionation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(12), pp.4517-4522.
- [9] Guragain, Y.N., Bastola, K.P., Madl, R.L. and Vadlani, P.V., 2016. Novel biomass pretreatment using alkaline organic solvents: a green approach for biomass fractionation and 2, 3-butanediol production. *BioEnergy Research*, 9(2), pp.643-655.
- [10] Hassanpour, M., Abbasabadi, M., Gebbie, L., Te'o,