

УДК 662.75 : 674.03

Получение жидких топлив и их компонентов из древесной биомассы

Б. Н. Кузнецов

БОРИС НИКОЛАЕВИЧ КУЗНЕЦОВ — доктор химических наук, профессор, первый заместитель директора Института химии и химической технологии СО РАН, заведующий кафедрой органической химии Красноярского государственного университета. Область научных интересов: органический катализ, химия древесины и углерода, каталитический синтез и превращения углеводов.

660049 Красноярск, ул. К. Маркса, д. 42, Институт химии и химической технологии СО РАН, тел. (3912)49-48-94, E-mail inm@icct.ru

660041 Красноярск, пр. Свободный, д. 79, Красноярский государственный университет, тел. (3912)44-54-71, E-mail kogay@lan.krasu.ru

Введение

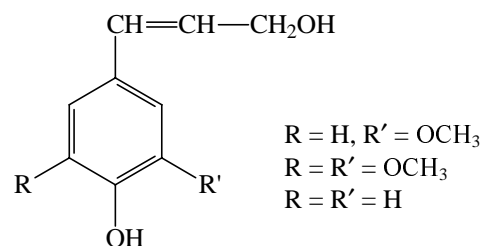
Наличие огромных природных запасов возобновляемого органического сырья в виде растительной биомассы создает предпосылки для создания технологий получения моторных топлив, альтернативных топливам нефтяного происхождения [1].

По существующим оценкам в процессе фотосинтеза образуется в мировом масштабе около 200 млрд. тонн древесной биомассы в год, что намного превышает суммарную мировую добычу нефти, угля и природного газа. В России сосредоточено примерно 25% мировых запасов древесины, около 40% которых приходится на Сибирь. Деловая древесина, представленная преимущественно хвойными породами деревьев, находит квалифицированное применение в строительстве, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности. Вместе с тем, имеются значительные ресурсы малоиспользуемой низкосортной древесины лиственных пород и некондиционной древесины, к которой относится переспелая, а также пораженная фитовредителями и пожарами древесина. Кроме того, при лесозаготовке и переработке древесины образуются так называемые вторичные древесные материалы: ветки, опилки, стружки и пр. Все эти ресурсы древесной биомассы создают надежную сырьевую базу для производства альтернативных моторных топлив [2, 3].

Растительная биомасса различных древесных пород состоит из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, экстрагируемых веществ и неорганических примесей [4].

Целлюлоза представляет собой линейный полисахарид, построенный из глюкозидных звеньев $C_6H_7O_2(OH)_3$. Гемицеллюлозы — это разветвленные полисахариды, построенные в основном из звеньев пентоз или гексоз с более короткими, чем у целлюлозы, цепочками. Лигнин не является полисахаридом. Это полимеры разветвленной структуры, макромолекулы которых построены из замещенных гидроксифе-

нольных остатков, связанных друг с другом посредством эфирных и углерод-углеродных мостиков. Структурная единица лигнина:



Из функциональных групп в лигнине преобладают метоксильные и фенильные. Макромолекулы гемицеллюлоз и лигнина располагаются между фибриллами целлюлозы и скрепляют их в единую жесткую структуру. В табл. 1 приведены данные по составу некоторых пород древесины. Растительная биомасса отличается от нефтяного сырья пониженным содержанием углерода и водорода и более высоким содержанием кислорода (табл. 2).

Древесина и ее компоненты подвергаются различным химическим превращениям уже при относительно невысоких температурах. Углеводные компоненты древесины (целлюлоза и гемицеллюлозы) более реакционноспособны, чем лигнин. Для термического превращения растительных полимеров в жидкие продукты необходимо осуществить деструкцию макромолекул, предотвратить рекомбинацию образующихся радикалов, увеличить содержание водорода и уменьшить концентрацию кислорода в образующихся продуктах.

Традиционный метод получения жидких углеводородных топлив из растительной биомассы — это пиролиз [5, 6]. При этом образуются жидкие смолообразные продукты достаточно сложного химического состава, а также газообразные и твердые продукты. Многочисленные усовершенствования классических процессов пиролиза биомассы позволили существенно

Таблица 1

Химический состав некоторых сортов древесины
Содержание компонентов в % (масс.)

Традиционное название	Целлюлоза	Полисахариды	Пентозаны	Лигнин	Растворимые вещества		Зола
					в бензоле	в воде	
Пихта бальзамическая	49,4	15,4	7,0	27,7	4,3	3,6	0,4
Лиственница сибирская	41,5	—	8,9	26,4	2,8	13,8	0,2
Ель европейская	46,0	15,3	8,3	27,3	2,0	2,0	0,3
Сосна обыкновенная	52,2	13,5	8,2	26,3	6,6	4,1	0,5
Береза бородавчатая	45,3	—	25,3	23,9	2,1	2,5	0,4
Тополь осиновидный	49,4	21,2	17,2	18,1	3,8	2,8	0,4
Тополь	51,0	31,7	15,9	20,9	3,3	4,3	0,3
Дуб	40,5	23,3	17,5	22,2	3,2	0,9	0,3

Таблица 2

Элементный состав моторных топлив и растительного сырья

Топливо и сырье	Элементный состав*, % (масс.)				
	С	Н	Н	С	О
Автомобильный бензин	85,5—86,0	14,4—14,0	0,0—0,03	0,01	—
Дизельное топливо	85,8—87,0	14,0—12,8	0,01—0,03	0,2—1,0	—
Нефть					
легкая	84,0—87,0	14,0—12,5	0,1—1,2	0,1—4,5	0,1—2,0
тяжелая	83,0—87,0	12,0—10,0	0,3—1,2	3,0—8,0	0,5—2,0
Биомасса (древесина)	48,0—53,0	5,5—7,5	0,01—0,3	0,0—0,4	38,0—44,0

* В расчете на органическое вещество.

увеличить выход жидких продуктов и снизить потери углерода в составе газообразных и твердых продуктов пиролиза [7].

Другие методы деполимеризации древесной биомассы с получением жидких продуктов осуществляются под действием молекулярного водорода, синтез-газа, монооксида углерода и органических растворителей — доноров водорода. Выход жидких продуктов, как правило, возрастает с повышением температуры и давления процесса ожижения биомассы, а также в присутствии подходящих катализаторов [8, 9].

В данной статье дан обзор разрабатываемых методов превращения древесной биомассы в жидкие углеводородные смеси и рассмотрены перспективные способы получения компонентов моторных топлив из древесных отходов и их смесей с отходами синтетических полимеров.

Пиролиз древесины в жидкие продукты

Древесина и другие целлюлозные материалы в условиях пиролиза ведут себя как смесь трех различных по химической природе компонентов: целлюлозы,

лигнина и гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы разлагаются первыми в интервале температур 200—260 °С, затем происходит распад целлюлозы (240—350 °С) и лигнина (280—500 °С). Гемицеллюлозы дают при разложении меньше смолы и больше газа, чем целлюлоза. При распаде лигнина больше выход ароматических соединений, чем при пиролизе целлюлозы и гемицеллюлоз.

Первичные продукты пиролиза древесины могут подвергаться вторичным превращениям. Состав конечных продуктов зависит от условий процесса (скорость нагрева, конечная температура, продолжительность процесса, наличие или отсутствие кислорода), а также от размера частиц и состава биомассы.

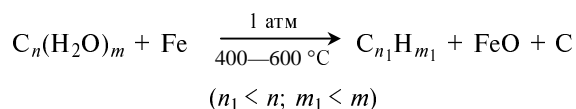
Процесс пиролиза растительных полимеров — это совокупность параллельно протекающих реакций дегидратации и конденсации с получением жидких и твердых продуктов и деполимеризации с образованием летучих и смолистых жидких веществ.

Умеренная температура благоприятствует образованию древесного угля. Нагревание при более высокой температуре (до 500 °С) приводит к увеличению выхода смолы, причем высокоскоростной пиролиз при повышенной температуре способствует протека-

нию реакций, приводящих к получению низкомолекулярных газообразных и летучих продуктов.

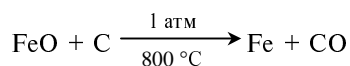
Направления процессов пиролиза древесины можно регулировать путем подбора соответствующих катализаторов [8]. В частности, показана принципиальная возможность воздействия с помощью катализаторов на образование летучих продуктов. Заметное увеличение выхода левоглюкозана (до 10–13,4% от массы абсолютно сухой древесины) наблюдалось в случае пиролиза перегретым паром лиственной древесины, пропитанной такими гомогенными катализаторами, как растворы иодноватистой или монохлоруксусной кислот, хлорида марганца. Значительное количество левоглюкозена образуется при обработке перегретым паром древесины осины, целлюлозы и глюкозы в присутствии катализаторов (H₂SO₄, CoSO₄) [10].

Перевод древесины в жидкие продукты и удаление значительной части содержащегося в исходной древесине кислорода достигаются при пиролизе в присутствии металлического железа [11]. На первой стадии процесса железо переходит в оксидную форму, одновременно протекают реакции деоксигенации и гидрогенолиза органических продуктов пиролиза древесины:



Эта стадия осуществляется при атмосферном давлении и температуре 400–600 °С.

При последующем нагревании коксового остатка с оксидом железа последний восстанавливается до металла:



В итоге реализуется замкнутый цикл, включающий стадии пиролиза древесины в жидкие продукты и регенерацию катализатора коксовым остатком процесса.

Известно, что введение в древесную биомассу, подвергаемую термодеструкции, веществ, разлагающихся при нагревании по радикальному механизму, способствует образованию жидких и газообразных продуктов. В качестве таких веществ можно использовать отходы полимеров, что в свою очередь может стать решением проблемы их утилизации.

При совместном пиролизе в атмосфере аргона опилок сосны и полиэтилена, взятых в соотношении 1:1, повышение температуры от 380 до 460 °С не оказывает существенного влияния на степень превращения, но заметно изменяет выход и состав продуктов (рис. 1) [12]. Выход газообразных продуктов заметно повышается и в них увеличивается суммарное содержание углеводородов, при этом возрастает отношение парафины/олефины. По данным хромато-масс-спектрометрического анализа легкокипящие фракции жидких продуктов состоят, в основном, из алифатических углеводородов с числом атомов углерода от 5 до 12.

В случае пиролиза в атмосфере водорода наблюдается экстремальная температурная зависимость степени превращения смеси древесина сосны/полиэтилен с максимумом 91% (масс.) при 390 °С (рис. 2). При этой же температуре получается наибольший выход жидких продуктов. В отличие от показателей процесса пиролиза в инертной атмосфере (аргон) при гидропиролизе резко увеличивается выход жидких углеводородных фракций (в 1,6–1,8 раза) при одновременном снижении выхода газообразных продуктов.

Значительное увеличение степени превращения и выхода жидких продуктов при гидропиролизе смеси растительных и синтетических полимеров достигается при использовании механохимически активированных железорудных катализаторов (например, гематита).

Обнаружен неаддитивный характер зависимости соотношения легкой и тяжелой фракций жидких продуктов пиролиза от содержания лигнина в смеси лигнин/полипропилен [13]. Добавление к полипропилену лигнина в количестве от 20 до 50% от массы исходной смеси приводит к существенному увеличению содержания легкой фракции ($T_{кип}$ до 180 °С). Жидкие продукты с максимальным содержанием легкокипящей фракции (массовая доля 52%) были получены при пиролизе смеси состава 30% лигнина, 70% полипропилена. Выход легкокипящей фракции в 2,2 раза превысил суммарный выход легких фракций, независимо полученных при пиролизе образцов лигнина и полипропилена. Аналогичный феномен неаддитивности выхода легкой и тяжелой фракций был обнаружен при совместном превращении древесины бука и целлюлозы с полипропиленом и полиэтиленом [14]. Данный феномен обусловлен, очевидно, взаимодействием ме-

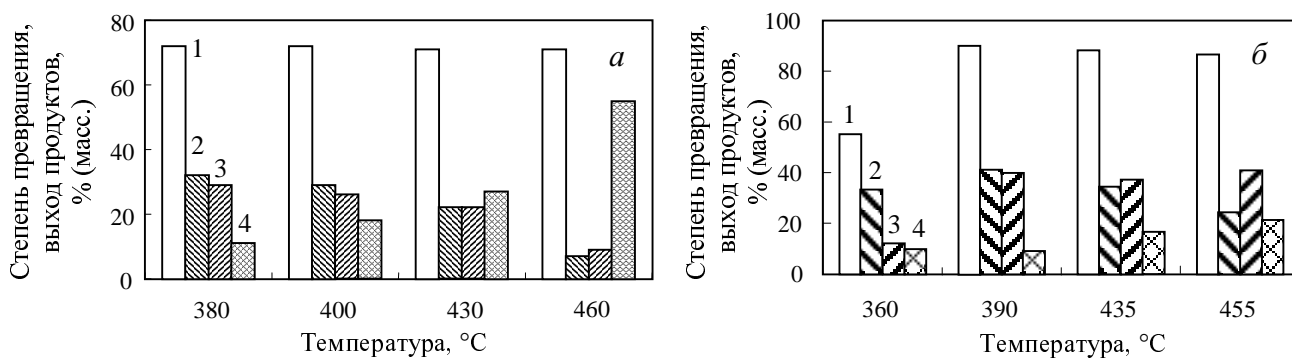


Рис. 1. Влияние температуры пиролиза на степень превращения смеси древесины сосны и полиэтилена (1) и на выход фракций с $T_{кип} > 200\text{ }^\circ\text{C}$ (2), с $T_{кип} < 200\text{ }^\circ\text{C}$ (3), газов (4):

a — пиролиз в атмосфере аргона; *б* — пиролиз в атмосфере водорода

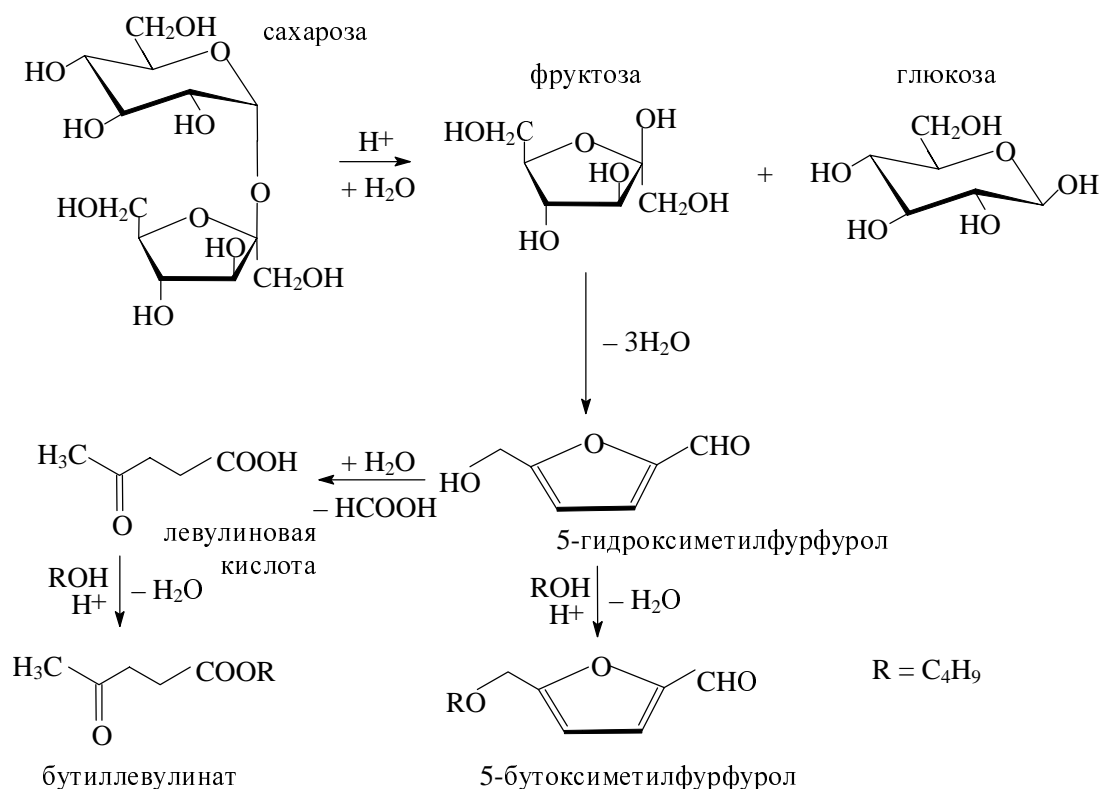


Рис. 2. Схема превращения сахарозы в 5-бутоксиметилфурфурол и бутиллевулинат в водно-бутанольной среде с участием катализатора $NaHSO_4$

жду реакционноспособными соединениями, образующимися при термическом разложении полипропилена и лигнина.

Получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что при совместном пиролизе полипропилена и лигнина в инертной среде легкокипящие углеводородные продукты образуются преимущественно в результате термодеструкции полипропилена. При этом лигнин оказывает существенное влияние на протекание термической деструкции полипропилена, что проявляется в неаддитивном увеличении выхода легкокипящих углеводородов, а также в изменении их химического состава. Так, если выход легкокипящих фракций при пиролизе полипропилена без лигнина составляет 19% (масс.), то в случае добавления к полипропилену 30% лигнина массовая доля дистиллятных фракций, выделяемых в аналогичных условиях пиролиза, достигает 55%, т.е. выход легкокипящих продуктов увеличивается в три раза. Таким образом, добавки гидролизного лигнина обеспечивают высокую степень превращения синтетического полимера в легкокипящие продукты при низком газообразовании.

Что касается влияния лигнина на состав легкокипящих жидких продуктов совместного пиролиза природных и синтетических полимеров, то, согласно исследованиям [15, 16], в присутствии лигнина увеличивается содержание этил-, диметил- и триметилбензолов в составе легкокипящей фракции, но снижается концентрация бензола и метилбензола. Влияние лиг-

нина проявляется также в увеличении содержания углеводородов C_9 и β -олефинов.

Отметим, что уже есть некоторый практический опыт получения жидких углеводородов по методу пиролиза растительной биомассы. Ряд технологий высокоскоростного пиролиза растительной биомассы в жидкие продукты отработан на опытно-промышленном и демонстрационном уровне [17]. В штате Висконсин (США) функционируют два завода производительностью 50 т/сут., использующие технологию, разработанную фирмой «ENSYN Technologies Inc/of Ottawa». В провинции Галисия (Испания) на демонстрационной установке с кипящим слоем производительностью 3 т/сут. проведены испытания процесса ожигения биомассы, разработанного в Университете Ватерлоо (Канада).

Ожижение древесины H_2 , CO и другими восстановителями

При каталитической гидрогенизации древесины молекулярным водородом, наряду с деструкцией полимерных молекул, происходит удаление гетероатомов, прежде всего кислорода и азота в виде H_2O и NH_3 . Для проведения гидрогенизации древесины применяются традиционные металлические катализаторы гидрирования, в частности никелевые, палладиевые и др. [18–20]. Так, ожигение древесины тополя осуществляется на никелевых катализаторах при температуре 300 °C и выше, давлениях от 1,6 до 10 МПа с

образованием масла состава: 77% С, 7,5—8,5% Н, 12—13% О. При температурах выше 375 °С увеличивается образование угля. Активным катализатором для данного процесса является никель Ренея, а также различные системы на основе металлического никеля, например, полученные из карбоната никеля.

Для ожигения древесины и ее компонентов могут применяться и различные гомогенные каталитические системы. Так, процесс гидрогенизации целлюлозы в водной среде осуществляется в присутствии растворенных хлоридов железа, никеля, молибдатов натрия и аммония. В автоклавных процессах при температурах 250—350 °С и начальном давлении водорода 5,17 МПа максимальная конверсия целлюлозы составляет 93% [21]. При этом образуются в основном водорастворимые органические соединения и газообразные продукты, в которых преобладают СО и СО₂.

Ожигение биомассы водородом или водорододонорными растворителями требует больших затрат водорода на удаление содержащегося в ней кислорода (в виде воды). С экономической точки зрения более целесообразно использовать монооксид углерода для удаления из биомассы кислорода в виде СО₂.

К настоящему времени проведено достаточно широкое исследование процессов ожигения целлюлозо-содержащего сырья под действием СО в водных растворах в присутствии соединений щелочных металлов при температурах от 250 до 400 °С. Используемая в процессе ожигения биомассы вода не только служит источником водорода для реакций гидрогенизации, но она необходима и для гидролиза углеводов с высокой молекулярной массой.

При выборе оптимальных режимов (температура, давление, растворитель и др.) для процесса каталитического ожигения биомассы монооксидом углерода следует учитывать сложный набор факторов, влияющих на конверсию сырья и состав образующихся продуктов. Преимуществом проведения процесса при умеренных температурах (250 °С) является возможность существенного снижения давления реакционной смеси, а также малое поглощение СО за счет протекания побочной реакции — конверсии СО водяным паром. Однако в этих условиях не достигается высокая степень превращения. Образующиеся продукты представляют собой мягкий битумоподобный материал с температурой плавления около 100 °С. При повышении температуры процесса до 360 °С и более получается жидкий продукт с низкой вязкостью и пониженным содержанием кислорода. Однако следует иметь в виду, что в этих условиях вода переходит в газообразное состояние, в результате существенно повышается давление. Оптимальной для процесса ожигения считается температура в области 300—350 °С.

Частичная замена воды на малолетучий органический растворитель позволяет снизить рабочее давление процесса и существенно повысить степень конверсии древесины. Предполагается, что органический растворитель экстрагирует реакционноспособные промежуточные соединения из водной фазы и тем самым способствует их дальнейшему превращению в масло.

Эффективными катализаторами ожигения древесины в процессе с применением воды и монооксида углерода являются гидроксиды, карбонаты и формиаты щелочных и щелочноземельных металлов. По-

видимо, в условиях процесса они существуют в виде смеси карбонатов, гидрокарбонатов, формиатов и превращаются из одной формы в другую. Оказалось возможным использование в качестве восстанавливающих агентов муравьиной кислоты или формиата натрия вместо монооксида углерода. В этом случае достаточно высокая степень конверсии достигается при более низком давлении.

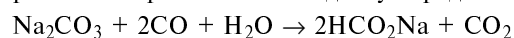
В ряде работ показана возможность использования при каталитическом ожигении целлюлозных материалов синтез-газа в качестве восстанавливающего агента, что с практической точки зрения является экономически более предпочтительным. Однако для достижения аналогичной степени конверсии требуется более высокое давление, чем в случае применения монооксида углерода. Это связано с тем, что при температурах ниже 380 °С молекулярный водород практически не вступает в реакцию и ведет себя как инертный разбавитель.

Практически полной конверсии древесины в воде (до 99% в расчете на сухую и беззольную массу) при выходе жидких продуктов 75% удается достичь путем пропитки ее растворами нитратов железа и кобальта и последующей обработки синтез-газом при 350—420 °С и давлении свыше 10 МПа [22]. Катализаторы ускоряют конверсию древесины и снижают расход СО. Такие характеристики дистиллятов, выделенных в интервале температур 30—152 °С, как вязкость, элементный состав, теплотворная способность, сопоставимы со свойствами нефтяных фракций.

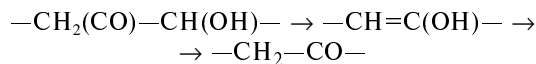
Для выяснения механизма превращения углеводов в масло под действием СО проведено сравнительное исследование реакций модельных органических соединений с монооксидом углерода и водородом. Было обнаружено, что для деструкции некоторых кислородсодержащих соединений, например бензальдегида, использование в качестве восстанавливающего агента СО при проведении процесса в водном растворе карбоната натрия гораздо эффективнее, чем в случае ожигения древесины молекулярным водородом.

Предполагаемый механизм превращения углеводов в масло под действием монооксида углерода в присутствии карбонатов включает следующие стадии:

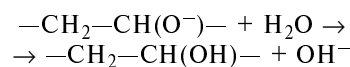
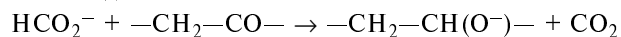
— образование формиата натрия при взаимодействии карбоната натрия с монооксидом углерода и водой:



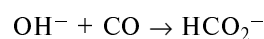
— дегидратация гидроксикарбонильного соединения в енольную форму с последующей изомеризацией в кетон:



— восстановление образовавшейся карбонильной группы в спиртовую группу под действием формиат-иона и воды:



— регенерация формиат-иона:



В этих условиях могут протекать и другие реакции, приводящие к широкому набору продуктов. Одной из

них является образование поликарбонатов и их последующее декарбонилирование.

Эта реакция обуславливает снижение содержания кислорода в конечных продуктах по сравнению с исходными без затрат монооксида углерода и водорода. Другая побочная реакция — альдольная конденсация между двумя гидроксикарбонильными соединениями, приводящая к образованию высокомолекулярных вязких продуктов.

При проведении охижения древесины ели в расплавах формиатов процесс можно осуществить при атмосферном давлении и температурах 300—450 °С [23]. На выход масел и их химический состав значительное влияние оказывают соотношение формиат/щелочь в расплаве и способ нагрева реакционной смеси (скорость нагрева и продолжительность выдержки при температуре) [24]. Максимальный выход масла (16,4% масс.) был достигнут при использовании смеси NaOOCН/NaOH (соотношение 0,4) и при конечной температуре охижения 400 °С. Однако полученное масло содержит много кислорода (около 22%).

Масло с минимальной концентрацией кислорода (8,4%) было получено охижением древесины ели смесью NaOOCН/КОН (соотношение 0,6) при температуре 450 °С. В составе масел преобладает тяжелая фракция с температурой кипения ≥ 350 °С, которая составляет от 72,5 до 81,0% (масс.) в зависимости от условий проведения процесса охижения.

На пилотной установке в г. Олбани (США) отработана технология охижения древесины с использованием процесса Pitsburg Energy Research Center (PERC). В этом процессе в качестве восстанавливающего агента применяется синтез-газ. Реакционная смесь состоит из 7% (масс.) древесины, 20% воды, 5% карбоната натрия (катализатор) и 68% рециркулирующего растворителя. При температуре процесса 340 °С и давлении 20 МПа выход жидких продуктов составляет 55% (масс.). Проведенные эксперименты по использованию продуктов охижения древесины в качестве котельного топлива показали, что дистиллят масла, полученный по технологии PERC, может заменить нефтяное котельное топливо № 2 [25, 26].

Фирмой «Hydrogen Technologies» ведутся работы по адаптации технологии прямого охижения к процессу переработки в жидкие продукты смесей угля с различными твердыми органическими отходами, в том числе древесными отходами и лигнином [27].

Охижение древесины органическими растворителями — донорами водорода

Деполимеризация органической массы древесины и лигнина может осуществляться в органических растворителях, способных отдавать водород (тетралин, спирты и др.). Интенсивно этот процесс протекает при повышенной температуре с образованием масел, водорастворимых органических соединений и газообразных веществ.

В процессе охижения биомассы водорододонорный растворитель подвергается дегидрированию, например, тетралин превращается в нафталин, поэтому для повторения рабочего цикла его необходимо периодически подвергать каталитической гидрогенизации. На этом принципе разрабатываются двухстадийные процессы охижения древесины, включающие ее

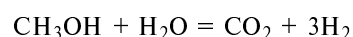
растворение и каталитическое деоксигенирование образующихся жидких продуктов. Они содержат 10—20% кислорода преимущественно в структурах фенольного и эфирного типов [28].

Процесс охижения можно интенсифицировать с помощью специально подобранных эффективных растворителей и промотирующих добавок. При охижении древесных опилок при 350—450 °С в среде тетралина степень превращения органической массы древесины составляет 70—92%. При этом получают бензиновую фракцию (температура кипения до 200 °С), газойлевая фракция (200—300 °С) и остаток типа мазута (>300 °С). Содержащийся в древесине кислород удаляется в основном в виде СО и СО₂ (от 25 до 45%) или в виде пирогенетической воды (от 10 до 30%). Оставшийся кислород в дистиллятах и остаточных фракциях входит в различные функциональные группы. Бензиновая фракция может служить источником получения компонентов моторных топлив и ароматических соединений. Остаточную фракцию целесообразно использовать в качестве котельного топлива и сырья в производстве вяжущих для дорожного строительства.

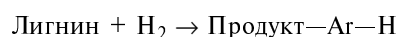
Эффективного охижения гидролизного лигнина удалось достичь при использовании таких низкокипящих спиртов, как пропанол и этанол, при повышенном давлении. При растворении гидролизного лигнина в изопропиловом спирте последний окисляется до ацетона [29]. Продукты охижения содержат смесь алифатических и ароматических соединений невысокой молекулярной массы.

В метаноле лигнин растворяется плохо, однако эффективность охижения резко увеличивается в присутствии катализаторов. Хороший эффект дает применение цинк-хромовых и железо-цинк-хромовых композиций, катализирующих реакции синтеза и разложения метанола. Конверсия лигнина возрастает в их присутствии в 3—5 раз [8, 30]. При этом осуществляются следующие превращения:

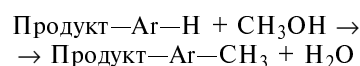
разложение метанола



деполимеризация лигнина



алкилирование жидких продуктов



Охижение целлюлозы в среде тетралина протекает с высокой конверсией при 300 °С. С участием палладиевого катализатора при 320 °С максимальный выход масла достигает 54%, газа — 23%, причем содержание кислорода в жидком продукте снижается с 50 до 30% [31]. При конверсии целлюлозы в среде пропанола в присутствии никеля Ренея получен максимальный выход масла в 75% при 300 °С.

Древесная биомасса хорошо растворяется в многоатомных алифатических спиртах в присутствии кислоты-катализатора. Наиболее эффективно применение диэтиленгликоля, в котором древесина растворяется почти полностью при температуре 215 °С [32].

В последние годы были внесены значительные усовершенствования в процессы охижения лигноцел-

люлозных материалов за счет использования органических растворителей, обеспечивающих полное растворение древесины. Для процессов кислотно-катализируемого ожигения древесины обычно используются фенолы и многоосновные спирты [33–36]. Потенциальные области применения получаемых продуктов ожигения весьма разнообразны, в том числе приготовление вспененных полиуретанов, формованных и адгезионных материалов, а также переработка в компоненты моторных топлив. В процессах, проводимых с использованием в качестве растворителей циклических карбонатов и их смесей с этиленгликолем с участием катализатора — метансульфонокислоты, образуются смолообразные продукты [37]. Почти полное растворение коры сосны (99% масс.) достигается в фенолах в присутствии органических сульфоновых кислот [38]. Аналогичный эффект получается при использовании смеси этиленгликоль/фенол (2:1) под действием метансульфонокислоты [39].

Эффективное ожигение древесины (конверсия 96–99,8%) достигается при использовании антраценового масла и таких кислородсодержащих растворителей, как крезолы, ацетофенон, дифениловый эфир с участием карбоната натрия в качестве катализатора. Выход масла при этом составляет около 50%. К недостаткам следует отнести протекание реакции алкилирования крезолов в процессе ожигения, что делает невозможным их количественное выделение для повторного использования в процессе.

Лишь немногие растворители в условиях процесса ожигения (температура выше 350 °С) могут удовлетворять всем необходимым требованиям по стабильности, эффективности действия, приемлемой стоимости, доступности, а также требованию низкого парциального давления паров. Одним из таких растворителей является антраценовое масло — побочный продукт переработки каменноугольных смол.

Комбинированные процессы получения моторных топлив из древесины

Жидкие продукты, производимые из древесины путем пиролиза или ожигения, представляют собой сложные смеси различных соединений, и для получения моторных топлив и сопутствующих химических продуктов требуется дальнейшая их переработка.

Смолы пиролиза древесины содержат много кислорода, что снижает их теплотворную способность. Из-за высокой коррозионной активности смолы, обусловленной наличием низкомолекулярных органических кислот (в основном уксусной и муравьиной), она не может быть использована как топливо в двигателях внутреннего сгорания. Смола не растворяется в углеводородных средах, что затрудняет ее применение в качестве добавок к жидким топливам. Кроме того, смолу пиролиза древесины невозможно фракционировать путем дистилляции, поскольку она склонна реполимеризоваться при нагревании.

Получаемые в процессах ожигения древесины продукты распределяются между водной и органической фазами. Органическая фаза, представляющая собой масло, имеет низкое содержание азота и серы, но повышенное по сравнению с нефтяными топливами содержание кислорода. Древесные масла включают до 4% легких кислородсодержащих соединений и до

30% соединений фенольной группы. Другие тяжелые компоненты представлены нафтолами и метилированными нафтолами, дибензофураном и метоксидиметилбензофураном. Состав продуктов ожигения зависит от условий процесса и типа исходной древесины, поскольку соотношение древесных компонентов (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы) неодинаково в различных породах деревьев.

Для производства высококачественных моторных топлив из древесного сырья необходимо провести гидрооблагораживание получаемых при пиролизе и ожигении смол и масел. Для этой цели в принципе можно использовать традиционные каталитические методы гидроочистки и крекинга нефтяного сырья. Наиболее эффективны для этих процессов бифункциональные катализаторы, сочетающие в себе компоненты, обеспечивающие гидроочистку (металлы, сульфиды) и гидрокрекинг (цеолиты, алюмосиликаты).

Особый интерес представляют комбинированные процессы превращения растительных полисахаридов в жидкие углеводородные топлива и сопутствующие химические продукты. В частности, изучен процесс получения C_6 -углеводородов (гексены и гексаны) из C_6 -полисахаридов [40]. На первой стадии осуществляются реакции гидролиза целлюлозы разбавленной кислотой и каталитическое гидрирование моносахаридов в сорбитол на рутениевом катализаторе. При использовании в качестве сырья лигноцеллюлозных биополимеров на данной стадии образуется смесь полиолов C_6 и C_5 (преимущественно сорбитол и ксилитол), причем лигнин удаляется фильтрованием или центрифугированием.

Вторая стадия процесса включает восстановление образующихся спиртов в жидкие углеводороды в кипящем растворе в присутствии иодистоводородной кислоты и восстанавливающего агента H_3PO_3 (или H_3PO_2). При этом сорбитол восстанавливается практически количественно до углеводородов и иодзамещенных углеводородов, причем каждый углеводород представлен смесью алкеновых и циклоалкановых изомеров. Суммарная концентрация углеводородов C_6 , C_{12} , C_{18} , C_{24} в смеси может достигать 86%. Эти группы углеводородов представляют соответственно бензиновую, керосиновую, дизельную фракции и топливный мазут.

На третьей стадии процесса побочные галогенуглеводороды превращаются в алкены по реакции элиминирования с $NaOH$ или KOH . Образующиеся при этом иодиды металла могут быть использованы для электрохимической регенерации HI и щелочи.

Имеются сведения о комбинировании процессов деполимеризации лигнина и облагораживания образующихся жидких продуктов для получения компонентов моторного топлива [41]. Предложен двухстадийный процесс, включающий катализируемую основаниями деполимеризацию лигнина в водорододонорном растворителе (метаноле) в суперкритических условиях и последующую деоксигенацию образующихся продуктов. Данный процесс позволяет получать моторное топливо, состоящее из смеси разветвленных парафинов C_5 - C_{11} , моно-, ди-, три- и полиалкилированных (C_6 - C_{11})нафтенных и алкил(C_7 - C_{11})бензолов [42]. Другой двухстадийный процесс, основанный на деполимеризации лигнина в метаноле, включает последующую гидрообработку, совмещенную с мягким

гидрокрекингом, что способствует образованию смеси замещенных фенилметилвых эфиров и циклоалкилметилвых эфиров, алкил(C₇-C₁₀)бензолов, разветвленных парафинов C₅-C₁₀ и полиалкилированных циклоалканов [43].

Получение высокооктановых добавок, антиоксидантов и других химических продуктов

Растворимый в ацетоне Alcell-лигнин [44] был использован в качестве сырья для получения ароматических углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе HZSM. Максимальный выход жидких продуктов (43% масс.) достигается при температуре конверсии лигнина 550 °С и объемной скорости подачи смеси ацетон/лигнин (массовое отношение 2:1) 5 ч⁻¹ [45]. В составе жидкого продукта преобладают ароматические углеводороды, в частности толуол (36,7% масс.), ксилолы (33,0%), бензол (9,4%).

Для повышения октанового числа бензинов сейчас широко применяются органические антидетонаторы вместо тетраэтилсвинца. Перспективно использование в этих целях крезолы, алкильных эфиров фенола и других соединений, содержащихся в фенольной фракции древесного масла. Другим направлением использования фенольных соединений древесного масла является получение антиоксидантов, в качестве которых могут применяться нафтолы, крезолы, катехолы и другие алкилзамещенные фенолы, способные улавливать свободные радикалы.

Двухстадийные процессы переработки лигнина были адаптированы к получению двух типов высокооктановых компонентов моторных топлив: алкил(C₇-C₁₀)бензолов и арилметилвых эфиров (где арил — фенил, метилфенил или диметилфенил) [46].

Проведение стадии гидропереработки деполимеризованного лигнина с использованием катализаторов CoMo/Al₂O₃, CoMo/SiO₂-Al₂O₃ при 350—385 °С обеспечивает получение 75—79% (масс.) алкилбензолов, 10—25% разветвленных парафинов C₅-C₁₀ и алкилированных (C₆-C₁₀) нафтонов. Преимущественного получения ароматических эфиров можно добиться совмещением катализируемой щелочами (NaOH или KOH) деполимеризации лигнина с селективным гидрокрекингом на суперкислотном катализаторе Pt/SO₄²⁻/ZnO₂ или Pt/WO₄²⁻/ZnO₂ при 350—375 °С на первой стадии процесса и этерификацией образующейся смеси алкилированных фенолов и алкокси-фенолов метанолом при 225—275 °С с участием катализаторов SO₄²⁻/MnO_x/Al₂O₃, SO₄²⁻/MoO_x/Al₂O₃ или SO₄²⁻/WO_x/Al₂O₃ [46].

Путем кислотно-каталитических превращений целлюлозосодержащего сырья и бумажной макулатуры получают левулиновую кислоту [47], которая может применяться для синтеза высокооктановых добавок к моторным топливам, разнообразных химических соединений, в частности, метилтетрагидрофурана. Новый одностадийный каталитический процесс получения метилтетрагидрофурана из левулиновой кислоты, разработанный Pacific Northwest National Laboratory, обеспечивает выход целевого продукта в 49% масс. (66% от теоретического) [48].

При кислотно-каталитической конверсии растительных углеводов в двухфазной системе вода/бутанол в качестве основных продуктов образуются бутоксиметилфурфурол и бутиллевулинат. В частности, превра-

щения сахарозы в среде вода/бутанол/гидросульфид натрия при 102 °С протекают по схеме, представленной на рис. 2 [49].

Равновесие реакций алкилирования левулиновой кислоты и 5-гидроксиметилфурфуrolа в данных условиях (температура 102 °С, объемное отношение бутанол : вода = 2 : 1, концентрация NaHSO₄ 4,0—5,0 М) практически полностью сдвинуто в сторону образования эфиров. Выход последних уменьшается с ростом молекулярной массы спирта в ряду: бутанол > изобутанол > пентанол > изопентанол > октанол.

Для интенсификации процесса удаления продуктов кислотно-каталитической конверсии углеводов использован метод непрерывной их экстракции из реакционной среды потоком бутанола [50].

Алкилпроизводные 5-гидроксиметилфурфуrolа и левулиновой кислоты могут использоваться в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам.

Заключение

Получение жидких углеводородов из древесной биомассы представляется перспективным и весьма рациональным технологическим направлением благодаря огромным ресурсам постоянно возобновляемого сырья. Фактически неисчерпаемые ресурсы древесной биомассы способны обеспечить крупномасштабное производство жидких моторных топлив. Кроме того, утилизация биомассы внесет позитивный вклад в решение проблемы устойчивого развития человечества, в том числе и за счет снижения техногенной эмиссии CO₂ в атмосферу.

Что касается экономичности новых технологий, то следует иметь в виду, что использование вместо нефти твердого органического сырья требует дополнительных затрат, удорожающих получение альтернативных моторных топлив. Возникает необходимость в таких дополнительных стадиях, как сушка сырья, его измельчение, фракционирование и т.п. Первичные жидкие продукты, получаемые из растительной биомассы, как правило, обладают повышенной вязкостью, коррозионной активностью, они нестабильны при хранении. Поэтому способы получения из древесной биомассы качественных моторных топлив или их компонентов могут быть реализованы в промышленности через многостадийные процессы, обеспечивающие удаление гетероатомных соединений (прежде всего кислородсодержащих продуктов) и крекинг высокомолекулярных веществ.

Экономические показатели процессов могут быть существенно улучшены в случае комплексной переработки компонентов древесной биомассы с одновременным получением моторных топлив и дорогостоящих химических продуктов, таких как высокооктановые добавки, антиоксиданты, ценные биологически активные вещества.

* * *

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России» (грант УР 05.01.021).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wood and Agricultural Residues. Ed. E.J. Soltes. Academic Press, 1983.
2. Кузнецов Б.Н. Химическая переработка ископаемых углей и древесины, Красноярск: изд. Краснояр. гос. ун-та, 1999, с. 152—172.

3. Кузнецов Б.Н. Соросовский образовательный журнал, 2000, т. 6, № 4, с. 51—56.
4. Фенгел Д., Вегнер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). Пер. с англ. М.: Лесная промышленность, 1988, 512 с.
5. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization. Ed. Brigwater A.V., Grassi G. London: Elsevier Applied Sci., 1990, 377 p.
6. Soltes E.J. Of Biomass, Pyrolysis and Liquids Therefrom. Ch. 1 in ACS Symposium Series #376 «Pyrolysis Oils From Biomass: Producing, Analysing and Upgrading» (Solten E.J. and Milne T.A. Eds.), ACS, Washington, D.C., 1988.
7. Brigwater A.V. Thermal biomass conversion and utilization — Biomass information system, published by the European Commission, EUR, 16863, 1996.
8. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые подходы в переработке твердого органического сырья. Красноярск: изд. ИХПОС СО РАН, 1991, 371 с.
9. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1990, 302 с.
10. Кузнецов Б.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 1998, т. 6, с. 383—396.
11. Тарабанько В.Е., Кудряшев А.В., Гульбис Г.Р., Кузнецов Б.Н. Изв. СО РАН, сер хим. наук (Сибирский химический журнал), 1992, вып. 6, с. 14—24.
12. Sharypov V.I., Doroginskaya A.N., Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N. Proc 4th Int. Symp. on Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers, Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 124—132.
13. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N., Marin N., Weber J.V. Proc 6th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, 2000, p. 567—570.
14. Sharypov V.I., Marin N., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Kuznetsov B.N., Cebolla V.L., Weber J.V. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2002, № 64, p. 15—28.
15. Marin N., Collura S., Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N., Cebolla V.L., Weber J.V. Ibid., 2002, № 65, p. 41—55.
16. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N., Membrano L., Cebolla V.L., Marin N., Weber J.V. Ibid., 2003, № 67, p. 325—340.
17. Bakhshi N.N., Dalai A.K., Thring R.W. Fuel Chemistry Division ACS, 1998, v. 44, № 2, p. 2278—2282.
18. Паушкин Я.М., Горлов Е.Г. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, № 3, с. 690—693.
19. Meyer D., Larimer D.R., Feim C. Fuel, 1986, v. 85, № 7, p. 910—915.
20. Meyer D., Jakobi R., Faix O. J. Wood Chem. and Technol., 1988, v. 8, p. 523—542.
21. Vasilakos M.P., Barreiros M.I., Merde I. Ind. Eng. Chem. Pros. Des. and Dev., 1984, v. 23, p. 755—763.
22. Tsthiteya M. Energy (Gr. Brit.), 1985, v. 10, № 5, p. 581—588.
23. Тарабанько В.Е., Гульбис Г.Р., Кудряшев А.В., Шипякова М.С., Шевцов Е.В., Кузнецов Б.Н., Рубайло А.И., Бондаренко О.Д. Химия древесины, 1989, вып. 1, с. 95—99.
24. Taraban'ko V.E., Kudryashev A.V., Kuznetsov B.N., Gulbis G.R. Proc 8th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland, 1995, v. 3, p. 337—342.
25. Elliot D.C. Biotechnol. Bioeng. Symp., 1981, № 11, p. 186—187.
26. Solten E.J., Lin Shin-Chien K. Biotechnol. Bioeng. Symp., 1983, № 13, p. 53—84.
27. Comolli A.G., Ganduli P., Stalzer R.H., Lee T.L., Zhon P. Fuel Chemistry Division ACS, 1998, v. 44, № 2, p. 300—305.
28. Moffat J.M., Overend R.P. Biomass, 1985, v. 17, № 2, p. 99—123.
29. Тезай Ф., Рыжков Е.М., Меньшов В.И., Кирилец В.М. Химия древесины, 1985, № 2, с. 81—85.
30. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Taraban'ko V.E., Shchipko M.L. Proc 10th European Conf. and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry. Wurzburg, Germany, 1998, p. 9.95.
31. Vasilakos N.P. Ind. and Eng. Chem. Pros. Des. and Dev., 1985, v. 24, № 2, p. 304—311.
32. Donovan J.M., Molton P.M., Demmitt T.F. Fuel, 1981, v. 60, № 10, p. 898—902.
33. Yamada T., Ono H. Bioresource Technology, 1999, v. 70, p. 61—67.
34. Ono H., Yamada T., Hatano Y., Motohashi K. J. Adhesion, 1996, v. 59, p. 135—145.
35. Kurimoto Y., Shirakawa K., Yoshioka M., Shiraiishi N. FRI (New Zealand), 1992, Bull. № 176, p. 155—162.
36. Kurimoto Y., Doi S., Tamura Y. Holzforschung, 1999, v. 53, № 6, p. 617—622.
37. Jamada T., Toyoda S., Shimizik K., Ono H. Japanese Pat. Appl., 2000, 11080367.
38. Mun Sung-Phil, Lu Jing-Lan, Rhee J.-M. Proc. of Korea TAPPI (Korean), 1999, p. 169—175.
39. Mun Sung-Phil, Hassan El-Barbary M. Proc 11th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, 2001, Nice, France, v. 2, p. 153—156.
40. Robinson J.M., Banuelos E., Burber W.C. e. a. Fuel Chemistry Division ACS, 1998, v. 44, № 2, p. 224—227.
41. Shabtai J., Zmierczak W., Chornet E. Proc. 3rd Biomass Conf. of the Americas, Montreal, Elsevier, 1997, v. 2, p. 1037—1040.
42. US Patent APPL № 09/136, 336, 1998.
43. US Provisional Patent APPL № 60/097, 701, 1998.
44. Pye E.K., Lora J.H. Tappi, 1991, v. 73, № 3, p. 113—118.
45. Thring R.W., Katikaneni S.P.R., Bakhshi N.N. Fuel Processing Technology, 2000, v. 65, p. 17—30.
46. Shabtai J., Zmierczak W., Chornet E., Johnson D.K. Fuel Chemistry Division ACS, 1998, v. 44, № 2, p. 267—272.
47. Taraban'ko V.E., Chernyak M.Yu., Aralova S.V., Kuznetsov B.N. React. Kinet. Catal. Lett., 2002, v. 75, № 1, p. 117—126.
48. Bozell J.J. Fuel Chemistry Division ACS, 1998, v. 44, № 2, p. 204—209.
49. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н., Захарова О.В. Химия растительного сырья, 2002, № 2, с. 5—15.
50. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Первышина Е.П., Пешкова Е.С., Коропачинская Н.В. Там же, 2002, № 3, с. 61—69.