

УДК 662.71

Некоторые актуальные направления исследований в области химической переработки древесной биомассы и бурых углей

Б. Н. КУЗНЕЦОВ

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: bnk@krsk.infotel.ru

(Поступила 25.04.2001)

Аннотация

Обобщены результаты исследований, выполненных за последние годы в отделе химии природного органического сырья Института химии и химической технологии СО РАН в области создания научных основ новых, более эффективных, чем существующие, процессов превращения природных органических полимеров в ценные химические продукты. Рассмотрены следующие направления научных исследований: 1) новые каталитические методы получения ценных органических соединений (левoglукозена, левоулиновой кислоты, ароматических оксиальдегидов) и целлюлозы из древесной биомассы, жидких углеводородов из бурого угля и смесей природных и синтетических полимеров, пористых углеродных материалов и газообразных топлив из бурого угля и растительного сырья; 2) новые малоотходные процессы переработки древесной биомассы и бурого угля, основанные на интеграции каталитических, экстракционных и термохимических методов.

ВВЕДЕНИЕ

При существующей мировой тенденции постоянного роста потребления энергоресурсов возрастает интерес к использованию альтернативных источников органического сырья – углей и растительной биомассы. Запасов угля должно хватить на несколько столетий, а растительная биомасса является возобновляемым сырьем, ежегодный прирост которого намного больше, чем количество топлива, потребляемого за год во всех странах мира.

В принципе, путем химической переработки твердого органического сырья можно получить весь ассортимент продуктов промышленного нефтехимического синтеза и разнообразные синтетические топлива [1–3]. Однако многие из применяемых в настоящее время процессов химической переработки ископаемых углей и растительной биомассы имеют невысокую производительность, требуют

повышенных энергетических затрат и в ряде случаев – крупногабаритного оборудования. Для преодоления указанных недостатков разрабатываются технологии нового поколения, основанные на достижениях в следующих актуальных областях исследования:

- создание новых каталитических процессов, обеспечивающих получение целевых продуктов с повышенным выходом и производительностью;
- разработка эффективных методов активации сырья, облегчающих его дальнейшую переработку в целевые продукты (механохимических, химических и др.);
- создание интегрированных технологий, обеспечивающих безотходную переработку сырья за счет комбинирования различных процессов в едином технологическом цикле.

Далее будут рассмотрены некоторые последние достижения в указанных областях на примере работ, выполненных в отделе хи-

мии природного органического сырья Института химии и химической технологии СО РАН.

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕРЕРАБОТКЕ ТВЕРДОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

К настоящему времени накоплено достаточно много экспериментальных данных о каталитических превращениях природных органических полимеров [4–8]. Для объяснения наблюдаемых каталитических эффектов оказалось полезным использование концепций прямого и опосредованного катализа. При прямом катализе реализуется непосредственное взаимодействие между катализатором и полимерным субстратом. Концепция опосредованного катализа допускает возможность трансляции действия катализатора на твердый субстрат через жидкие и газообразные компоненты реакционной среды по следующей схеме: катализатор @ компоненты реакционной среды @ органический полимер @ продукты превращения.

Предложены разнообразные способы применения катализаторов в процессах превращения твердого органического сырья [9–14]. Наиболее хороший контакт достигается при введении катализатора в сырье методами химического связывания с его поверхностными реакционноспособными группами (например, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$), внедрения в объем природного полимера, а также при использовании катализаторов в растворенном, расплавленном и летучем состояниях.

Осуществление каталитических процессов переработки угля по механизму опосредованного катализа значительно упрощает их технологическую реализацию. В этих случаях удается достичь высокой эффективности процесса, применяя механические смеси измельченного или суспендированного в жидкой среде твердого катализатора и угля, а также стационарный или кипящий слой частиц катализаторов.

Получение органических продуктов из карбогидратов и лигнина древесины

Основные компоненты растительной биомассы (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин) перерабатываются в настоящее время в про-

дукты довольно ограниченного ассортимента [2]. Химической переработкой целлюлозы получают различные производные целлюлозы, а процессом кислотного гидролиза – глюкозу и другие моносахара, которые затем подвергаются биохимической переработке преимущественно в этанол и дрожжи [15]. Гемицеллюлозы перерабатываются в основном методом кислотного гидролиза в моносахара с последующей их биохимической трансформацией в этанол и дрожжи, а также в фурфурол, получаемый каталитической дегидратацией пентоз [16]. Освоенных промышленностью методов химической переработки лигнина в органические продукты практически нет, за исключением технологии синтеза ванилина из лигносульфонатов [17]. Актуальной задачей является разработка новых каталитических способов деполимеризации растительных карбогидратов и лигнина в широкий ассортимент ценных органических продуктов.

В результате выполненных исследований установлена возможность получения значительных количеств левоглюкозенона из древесины осины, целлюлозы и глюкозы при обработке паром в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , сульфаты переходных и непереходных металлов) [18–20]. Установлена следующая последовательность протекания реакций при каталитическом синтезе левулиновой кислоты из гексозанов: гексозаны @ левоглюкозенон @ гидроксиметилфурфурол @ левулиновая кислота.

При изучении закономерностей процесса получения левулиновой кислоты из древесины и целлюлозы в статическом реакторе автоклавного типа установлено, что ее выход определяется температурой и продолжительностью процесса, а также природой используемого кислотного катализатора [21–23]. Максимальный выход был получен в присутствии H_2SO_4 (массовая доля 5 %) при температуре 220 °C и продолжительности процесса около 2 ч. Независимо от природы используемой древесины (осина, сосна, пихта, береза) выход левулиновой кислоты составлял около 24 % (по массе). При переработке целлюлозы максимальный выход данного продукта достигал 41 %.

В результате подбора медных катализаторов и оптимальных условий осуществления

процесса каталитического окисления древесных лигнинов молекулярным кислородом в щелочной среде удалось достичь выхода ароматических оксиальдегидов, сопоставимого с препаративной реакцией нитробензольного окисления [24–26]. Из древесины хвойных пород (сосна, ель) получен ванилин с выходом до 18 % от массы исходного лигнина при температуре 170 °С, давлении O_2 1.4 МПа. При окислении древесины лиственных пород (осина) образуется смесь ванилина и сиреневого альдегида. Изучены закономерности протекания реакции окисления древесных лигнинов в реакторах проточного и статического типов. На основе полученных данных и сформировавшихся представлений в области каталитического жидкофазного окисления углеводородов предложена уточненная схема, описывающая механизм образования ароматических оксиальдегидов из древесного лигнина [27].

Получение целлюлозы из древесины

Актуальные направления исследований в области получения целлюлозы связаны с разработкой новых процессов делигнификации древесины, обеспечивающих повышение выхода и качества целлюлозы, а также экологическую безопасность ее производства.

Показатели процессов получения целлюлозы могут быть улучшены при использовании катализаторов (например, антрахинона), ускоряющих удаление лигнина, повышающих выход целлюлозы и в ряде случаев улучшающих ее качество. С этой целью было предложено использовать новый катализатор делигнификации, полученный химическим взаимодействием элементарной серы с гидразином в сильнощелочной среде [28–30]. Этот катализатор, используемый в массовой доле 0.6 % от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.), не только увеличивает скорость делигнификации и выход целлюлозы, но и позволяет снизить на 15 % сульфидность варочного раствора. Последнее приводит к уменьшению выхода побочных серосодержащих соединений от 50 до 75 %. Полученная целлюлоза имеет примерно те же самые характеристики, что и сульфатная целлюлоза. На основе анализа 1H

и ^{13}C ЯМР-спектров выделенных лигнинов получены сведения о механизме действия катализатора делигнификации. Катализатор ускоряет распад макромолекулы лигнина путем селективного расщепления b-O-4 эфирных связей в структурных единицах лигнина с этерифицированными фенольными гидроксильными группами с участием аминного фрагмента катализатора [31].

В настоящее время разрабатываются принципиально новые технологии получения целлюлозы, основанные на методах делигнификации органическими растворителями (сольволизная делигнификация) и окислительной делигнификации древесины кислородом в среде едкого натра или соды (кислородно-щелочная и кислородно-содовая делигнификация). Процесс делигнификации древесины наиболее дешевым и экологически чистым реагентом – молекулярным кислородом – отличается отсутствием дурнопахнущих серосодержащих газовых выбросов, низкой токсичностью сточных вод, более легкой отбелкой целлюлозы на последующей стадии.

При кислородно-щелочных методах делигнификации происходят окислительные превращения лигнина, включающие переход фенольных фрагментов в хиноидные группы, а затем в двухосновные кислоты. При этом обнаружено значительное влияние pH среды на степень делигнификации древесины [32, 33]. При температуре 130 °С и давлении O_2 3 МПа степень удаления лигнина из древесины возрастает, в зависимости от продолжительности процесса, от 10 до 10^3 раз при увеличении pH реакционной смеси от 11 до 13. Некоторые примеры успешного использования катализаторов на основе растворимых соединений металлов для интенсификации процессов получения целлюлозы и ее отбелки с применением молекулярного кислорода и пероксида водорода приведены в работе [34].

Полная утилизация других компонентов древесины при производстве целлюлозы может достигаться при использовании технологии сольволизной делигнификации водно-органическими или органическими растворителями, в качестве которых применяют уксусную и муравьиную кислоты, бутанол, фенолы и др. [35–37]. После сольволизной обработки древесины органический растворитель содер-

жит продукты деструкции лигнина и гемицеллюлоз, представленные высокомолекулярными соединениями, низкомолекулярными кислотами, фенолами и нейтральными соединениями. Часть этих веществ возвращается в цикл в качестве делигнифицирующих агентов, а оставшиеся являются ценным сырьем для получения химических продуктов.

Для интенсификации процессов сольволизной делигнификации предложено использовать катализаторы и добавки окислителей (пероксид водорода, озон). Изучено влияние условий проведения процесса на делигнификацию древесины осины и пихты уксусной кислотой в присутствии H_2O_2 и добавок H_2SO_4 в

качестве катализатора [38–40]. Установлено, что для обоих типов древесины оптимальными параметрами процесса делигнификации являются температура 130 °С и продолжительность 3 ч. В этих условиях получен целлюлозный продукт с приемлемым выходом и высоким содержанием целлюлозы (табл. 1). Делигнифицирующие свойства варочного раствора были улучшены путем подбора оптимального соотношения уксусной кислоты и пероксида водорода, благоприятствующего образованию перуксусной кислоты. Последняя способствует глубокому окислению лигнина и повышает степень делигнификации древесины. В табл. 2 показано влияние соотношения

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры и продолжительности процесса делигнификации древесины осины на выход целлюлозного продукта и содержание в нем целлюлозы¹

Температура, °С	Время, ч	Выход целлюлозного продукта, % ²	Содержание целлюлозы, % ³	Степень делигнификации, %
120	2	54.0	75.7	71.6
	3	47.9	81.3	76.1
	5	47.6	81.4	77.1
130	2	53.7	83.5	74.2
	3	46.9	86.4	83.3
	5	46.7	86.5	88.4
140	2	47.3	84.7	77.5
	3	46.8	86.6	79.0
	5	44.6	84.9	82.0
150	2	42.2	81.9	77.9
	3	40.9	80.7	76.6
	5	38.8	76.3	76.0

¹Состав варочного раствора: 30 % уксусной кислоты + 30 % пероксида водорода ($H_2O_2/CH_3COOH = 0.3$), концентрация H_2SO_4 2 % от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.).

²От массы а.с.д.

³От массы целлюлозного продукта.

ТАБЛИЦА 2

Влияние соотношения H_2O_2/CH_3COOH на показатели процесса делигнификации древесины осины при 130 °С (продолжительность 3 ч, концентрация H_2SO_4 в варочном растворе 2 % от массы а.с.д.)

Соотношение H_2O_2/CH_3COOH	Выход целлюлозного продукта, % ¹	Содержание целлюлозы, % ²	Степень делигнификации, %
0.1	54.6	71.7	35.4
0.3	46.9	86.4	83.3
0.5	41.1	85.2	87.2
0.7	36.6	83.1	89.1
0.9	32.2	82.0	91.7

¹От массы а.с.д.

²От массы целлюлозного продукта.

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ в варочном растворе на выход и состав твердого продукта делигнификации древесины осины. Для получения из древесины осины целлюлозного продукта высокого качества рекомендованы следующие режимные параметры варки: температура 130 °C, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH} = 0.3$, гидромодуль 10 : 1, продолжительность процесса 3 ч. Примерно при таких же условиях делигнификации из древесины пихты получен целлюлозный продукт с выходом 55 % и содержанием целлюлозы 80 %. Наиболее значительное промотирующее влияние добавок катализаторов (H_2SO_4 , TiO_2 , Na_2MoO_4) наблюдалось при высоком гидромодуле (20:1), когда диффузионные ограничения являются минимальными [39, 40]. Положительное влияние катализаторов (HCl , гидроксида железа) наблюдалось и в процессе делигнификации древесины осины в среде низших алифатических спиртов (метанол, бензол) [38].

Получение жидких углеводородов из твердого органического сырья

Процессы каталитической гидрогенизации ископаемых углей, осуществляемые при повышенном давлении и температуре, позволяют получать жидкие топлива с более высоким выходом и качеством, чем процессы пиролиза и терморазложения угля.

Перспективны следующие направления интенсификации процессов ожигения угля [41, 42]:

- подбор дешевых и эффективных катализаторов гидрогенизации угля;
- активирующая обработка угля (например, алкилирование или модификация другими реагентами);
- переработка совместно с другими видами органического сырья (уголь – нефтяные остатки, уголь – лигнин и т.п.);
- подбор органических растворителей, способных быть донорами водорода для угля;
- оптимизация режимов процесса: температурных и временных параметров достижения стационарного режима, гидродинамических условий, стадии ввода катализатора в реакционную среду;
- использование двустадийных процессов и различных катализаторов на каждой стадии.

К настоящему времени осуществлен подбор катализаторов, обеспечивающих снижение давления водорода в процессе гидрирования угля до 10–15 МПа. Наибольший практический интерес представляют дешевые катализаторы на основе железа (например, соли железа, железосодержащие руды и концентраты). Их применение позволяет отказаться от дорогостоящей стадии извлечения катализатора из твердого шлама процесса гидрирования угля.

Значительное повышение каталитической активности железорудных катализаторов было достигнуто путем их механической активации, особенно в присутствии паров воды и добавок элементарной серы [43]. При температуре 430 °C и рабочем давлении H_2 12 МПа степень конверсии бурого угля возрастала от 2 до 4 раз при использовании активированных рудных катализаторов. При этом наблюдалось также увеличение выхода жидких продуктов. Было установлено, что механическая активация железорудных катализаторов увеличивает их удельную поверхность. Кроме того, добавки элементарной серы способствуют образованию фазы пирротита, которая проявляет повышенную активность в процессе гидрогенизации угля.

Для получения из продуктов ожигения угля моторных топлив необходимо применять различные процессы гидропереработки (гидроочистку, гидрокрекинг), которые позволяют удалить гетероатомные соединения и достичь требуемого качества топлива. Для переработки тяжелых угольных жидкостей перспективно использование процесса крекинга водяным паром в присутствии механохимически активированного гематита [44]. Максимальный выход дистиллятных фракций наблюдался при 470 °C. Сведения о возможных превращениях, протекающих при переработке тяжелых угольных жидкостей, получены при сопоставлении состава исходного сырья и дистиллятных продуктов, а также с учетом данных о превращениях некоторых индивидуальных органических соединений в среде водяного пара в присутствии активированного гематита [45]. Образование дистиллятных продуктов протекает преимущественно с участием реакций деалкилирования и гидрирования ароматического кольца с по-

следующим крекингом нефтяных соединений, причем водород образуется в результате окисления парами воды восстановленной формы железного катализатора. Удаление серы из сырья происходит путем ее абсорбции катализатором с образованием фазы пирротита. Преимущества процесса обусловлены мягкими условиями его осуществления (невысокое давление и температура) и применением недорогих реагентов (водяной пар вместо водорода, дешевый рудный катализатор).

Получены сведения о том, что мягкая окислительная обработка бурого угля, приводящая к модифицированию химического состава органической массы угля (ОМУ) и разупорядочиванию структуры угля, увеличивает его реакционную способность в процессах гидrogenизации и терморастворения, а также повышает выход жидких продуктов [46, 47].

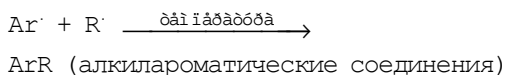
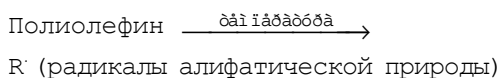
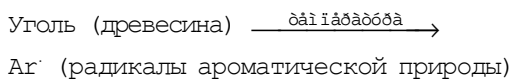
В последние годы возрос интерес к исследованию совместных превращений природного органического сырья и техногенных органических отходов. В частности, для утилизации отходов пластмасс разрабатываются процессы их совместной переработки с ископаемыми углями и древесной биомассой в жидкие углеводородные смеси. Синтетические полимеры, например полиэтилен, имеют высокое атомное отношение Н/С, поэтому их использование позволяет снизить затраты на молекулярный водород, применяемый в процессах прямого ожжения угля. Применение катализаторов, в частности механоактивированных рудных материалов, позволяет увеличить степень конверсии смеси уголь/пластик и повысить выход жидкой фракции.

Было установлено, что в присутствии активированного гематитового катализатора (массовая доля 5 %) достигается максимальная степень конверсии (около 90 %) смеси бурого канско-ачинского угля с полиэтиленом в процессе гидrogenизации при температуре 430 °С и начальном давлении Н₂ 6 МПа [48, 49]. При использовании пирротитового катализатора был достигнут максимальный выход легкой фракции (массовая доля 38 %), выкипающей до 200 °С. Степень превращения смеси возрастала с повышением концентрации полиэтилена. При этом наблюдался явно выраженный эффект синергизма: степень превращения смеси уголь/полиэтилен значительно пре-

вышала аддитивную величину в интервале концентраций полиэтилена 20–70 % (по массе).

Аналогичные эффекты наблюдались в процессе совместного гидропиролиза растительных и синтетических полимеров [50–52]. Использование активированных железорудных катализаторов при гидропиролизе смеси полиэтилена с древесной биомассой также позволяет повысить эффективность процесса. С увеличением содержания полиэтилена или полипропилена наблюдалось возрастание степени конверсии смеси и выхода фракции жидких продуктов с температурой кипения > 200 °С. Зависимость степени превращения смеси полиэтилен/древесина от температуры имеет экстремальный характер в интервале 360–455 °С. Максимальная конверсия (около 90 %) достигается при температуре гидропиролиза 390 °С.

Анализ состава жидких продуктов совместных превращений природных (уголь, древесина) и синтетических (полиолефины) полимеров позволяет объяснить наблюдаемые неаддитивные эффекты в рамках схемы, предполагающей протекание реакций между радикалами ароматической и алифатической природы:



Установлено, что выход жидких продуктов процесса совместного гидропиролиза в большей степени зависит от природы полиолефина, чем от природы растительного полимера (древесина, лигнин, целлюлоза). Как следует из рис. 1, наибольший выход легкокипящей фракции наблюдается в смесях древесины бука с изотактическим полипропиленом, а наименьший – в смеси с полиэтиленом. Выход высококипящих продуктов уменьшается в ряду: изотактический полипропилен < атактический полипропилен < полиэтилен.

Перспективным направлением в получении из бурого угля жидких связующих материалов является биотехнологическая переработ-

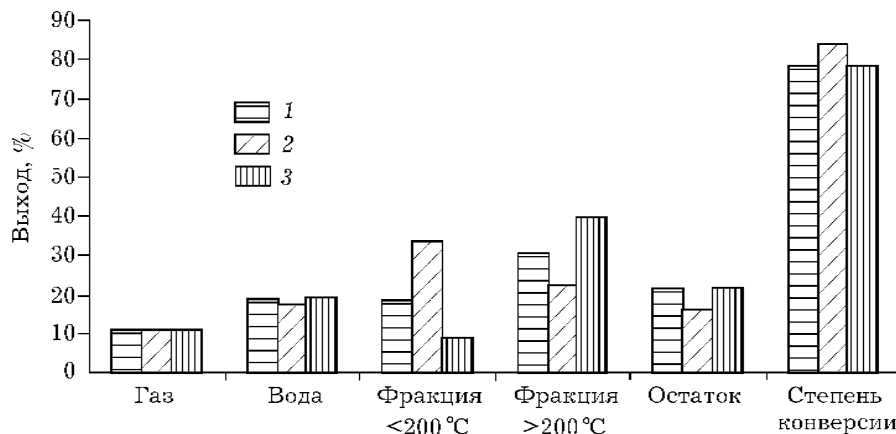


Рис. 1. Влияние природы полимерного материала на выход продуктов процесса пиролиза смеси бук + полимер (1:1) при 400 °C в течение 1 ч: 1 – атактический полипропилен, 2 – изотактический полипропилен, 3 – полиэтилен.

ка углей различными штаммами микроорганизмов [53]. Была изучена биотрансформация бурого угля Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна (КАБ) в аэробных условиях в присутствии штаммов микроорганизмов *Acinetobacter*, *Pseudomonas SP2*, *Pseudomonas SP57* [54, 55]. В процессе биопереработки обнаружено увеличение отношения Н/С и преимущественное накопление фенольных и гидроксильных групп. Наиболее интенсивные превращения угля происходят в течение первых 20 ч. Образующиеся при этом биосуспensionии обладают связующими свойствами. Биообработанный уголь хорошо брикетуется и может использоваться в качестве биосвязующего при брикетировании рядового бурого угля [56].

Изучено влияние условий брикетирования и состава шихты из биосвязующего и бурого угля Бородинского месторождения на прочностные характеристики получаемых брикетов. Установлено, что при содержании биосвязующего в шихте 30 % максимальную прочность имеют брикеты, полученные из угля с влажностью 17.0, 16.5 и 16.0 % (по массе) соответственно для давлений прессования 100, 120 и 140 МПа. Определено минимальное содержание биосвязующего и давление прессования, обеспечивающие получение качественных брикетов. Выполненные исследования показали, что для получения брикетов удовлетворительного качества необходимо использовать давление прессования 120 и 140 МПа при массовой доле биосвязующего в шихте 10–20 %. Брикеты, полученные при давлении

120 МПа и содержании биосвязующего 20 %, имеют прочность на сжатие 15.5 МПа и прочность на истирание 84.2 %, что соответствует требованиям для буроугольных брикетов [57]. Брикеты с близкими прочностными характеристиками получены и при массовой доле биосвязующего 10 %, но при давлении прессования 140 МПа.

Установлено, что пиролизом буроугольных брикетов с биосвязующим при температуре не ниже 550 °C можно получать бездымное брикетированное топливо (содержание летучих веществ 19.9 %) с теплотой сгорания в 1.8–2.0 раза выше по сравнению с рядовым углем Бородинского месторождения [58].

Получение пористых углеродных материалов из природных полимеров

В настоящее время основные направления использования углеродных сорбентов связаны с технологическими процессами адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования в газовых и жидких средах. Постоянно возрастает роль углеродных сорбентов в решении экологических проблем: очистке питьевой воды, стоков, отходящих газов предприятий промышленности и энергетики. Расширяются области использования углеродных сорбентов в медицине и фармацевтике. Так, например, углеродные гемосорбенты применяются для очистки крови у больных, а энтеросорбенты принимают внутрь в целях очистки организма от вредных веществ и микробов.

Пористые углеродные материалы вначале получали термической обработкой преимущественно древесины, затем – каменного угля. Сейчас они производятся почти из всех видов углеродсодержащего сырья: древесины и целлюлозы, каменных и бурых углей, торфа, нефтяного и каменноугольного пеков, синтетических полимерных материалов, жидких и газообразных углеводородов, различных органических отходов и т.д. [59].

Пористый углеродный материал (ПУМ) представляет собой конструкцию, построенную подобно структуре графита, однако в ней чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец – гексагонов. В отличие от графита ПУМ обладает свободным пористым пространством, которое обычно представлено трехмерным лабиринтом из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы. Различают микропоры (размер ≤ 2 нм), мезопоры (размер в диапазоне от 2 до 50 нм) и макропоры (размер > 50 нм). Среди микропор выделяют супермикропоры с размером 0.7–2 нм и ультрамикропоры с размером < 0.6 –0.7 нм [59].

Благодаря наличию пор ПУМ имеют высокую удельную поверхность. Способность ПУМ к адсорбции различных молекул определяется строением его поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционно-способных групп. В качестве последних обычно выступают кислородсодержащие функциональные группы, образующиеся в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала: фенольные (гидро-

кисильные), карбонильные (хиноидные), карбоксильные, эфирные, енольные, лактонные.

Крупномасштабное использование углеродных сорбентов в целях охраны окружающей среды (очистка стоков, газовых выбросов, загрязненных почв) требует расширения производства ПУМ из дешевых видов органического сырья: ископаемых твердых топлив, торфа, растительной биомассы, отходов пластмасс. На основе сложившихся теоретических представлений о механизме формирования структуры ПУМ при пиролизе твердого и газообразного органического сырья и активации углеродных материалов разрабатываются эффективные методы получения углеродных сорбентов с требуемым комплексом свойств. Приведенная на рис. 2 схема иллюстрирует возможности применения катализаторов в процессах получения углеродных материалов из различных видов природного органического сырья [60].

Существенного улучшения показателей процесса пиролиза твердого сырья можно достичь при использовании реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора окисления [61–63]. Путем пневмотранспорта частиц измельченного сырья сквозь псевдоожиженный слой более крупных частиц катализатора в потоке азота с небольшим содержанием кислорода и водяного пара удастся совместить процессы пиролиза сырья и активации образующихся углеродных продуктов, а также обеспечить получение широкого ассортимента пористых углеродных сорбентов. Роль частиц катализатора сводится к ускорению ре-

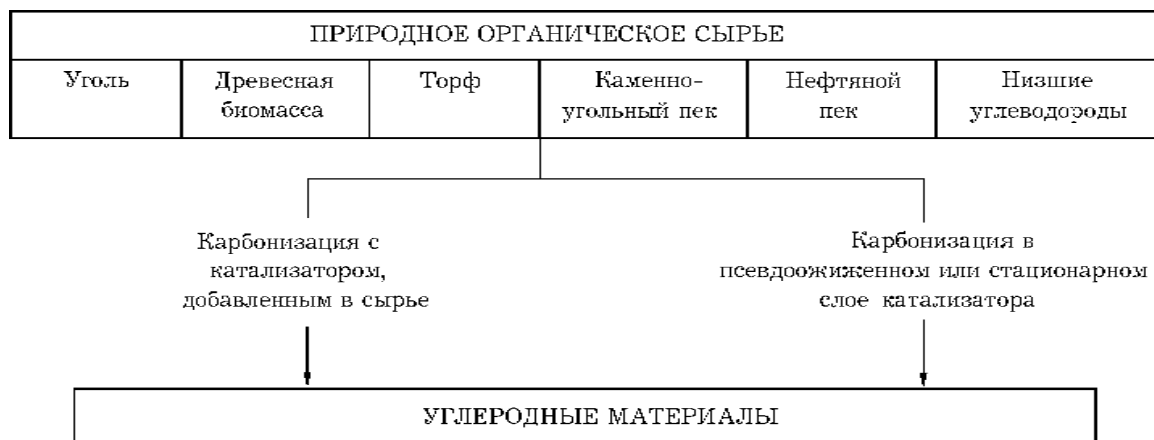


Рис. 2. Получение углеродных материалов каталитической карбонизацией различных видов природного органического сырья.

акций окисления летучих органических продуктов, выделяющихся из нагретых частиц сырья в псевдооживленном слое. Выделяющееся при этом тепло обеспечивает автотермический режим процесса. Катализатор окисляет побочные органические соединения до H_2O и CO_2 , повышая тем самым экологическую безопасность процесса пиролиза.

Объем и распределение пор по радиусам можно регулировать путем варьирования скорости нагрева сырья и продолжительности пребывания частиц измельченного сырья в зоне пиролиза. Общий объем пор, а также количество макро- и мезопор значительно возрастают с ростом скорости нагрева сырья. Установлено также влияние продолжительности пребывания частиц бурого угля в нагретом псевдооживленном слое катализатора на распределение пор в получаемом углеродном продукте. В частности, объем пор возрастает примерно в 2 раза с увеличением продолжительности термообработки частиц угля при $720\text{ }^\circ\text{C}$ от 0.3 до 1.2 с.

Осуществлен подбор режимных параметров процессов получения дешевых порошковых углеродных сорбентов из бурого угля [64], гидролизного лигнина [65–66], древесной коры [67] в реакторах псевдооживленного слоя с продолжительностью обработки сырья не более нескольких секунд. Разработаны способы получения формованных сорбентов из дешевого буроугольного сырья и гидролизного лигнина [68], а также высокопроизводительные методы парогазовой активации кускового древесного угля-сырца в реакторах псевдооживленного слоя [69].

Углеродные материалы, получаемые пиролизом твердого сырья, как правило, обладают слабо развитой пористой структурой и невысокой адсорбционной способностью. Для повышения качества углеродных сорбентов их дополнительно обрабатывают парами воды или CO_2 при повышенной температуре (так называемая стадия активации сорбентов). При этом часть углерода газифицируется, что сопровождается ростом объема пор и удельной поверхности, а также изменением соотношения между объемами микро-, мезо- и макропор. Традиционным сырьем для производства углеродных сорбентов является древесина березы [70]. Низкий выход конеч-

ного продукта (5–12 % от массы исходного сырья) стимулирует исследования, направленные на расширение сырьевой базы получения сорбентов за счет применения древесных отходов и малоценных сортов древесины (например, древесины осины). Однако углеродные сорбенты, получаемые из осины по технологии, аналогичной применяемой для древесины березы, обладают более низким качеством.

Осуществлен подбор оптимальных параметров процесса активации осинового угля-сырца водяным паром, обеспечивающих получение активного угля из осины с развитой микро- и мезопористой структурой, высокой удельной поверхностью и сорбционной способностью [71], сравнимыми с аналогичными показателями промышленных сорбентов из древесины березы. Использование в качестве активирующего агента смеси водяного пара с дымовыми газами энергетических установок снижает энергетические затраты на проведение активации и повышает интенсивность процесса [72]. Сорбционная емкость по йоду полученных активных углей из древесины осины практически не снижается при объемной доле кислорода в активирующем агенте менее 2 % и продолжительности активации 30 мин, но резко падает при более длительной активации.

Активацией карбонизованной скорлупы кедровых орехов водяным паром получены ПУМ с развитой системой микро- и мезопор. Установлены зависимости, связывающие выход ПУМ и его текстурные характеристики с условиями процесса активации: температурой и составом активирующей смеси [73]. Максимальный выход активного угля с развитой пористой структурой получен при $850\text{ }^\circ\text{C}$ и следующем составе активирующего агента: 25–80 % водяного пара и 0–2 % кислорода (остальное – азот). При выходе 40–70 % получаемые из кедровой скорлупы ПУМ имеют адсорбционную активность по йоду на уровне промышленных сорбентов из березовой древесины (50–80 %).

Микропористые активные угли все шире применяются в качестве углеродных сорбентов с молекулярно-ситовыми свойствами. Этот класс активных углей имеет диаметр пор, сопоставимый с молекулярными размерами [74].

По сравнению с цеолитами – традиционными неорганическими молекулярными ситами – углеродные молекулярные сита (УМС) обладают такими преимуществами, как высокая термостабильность, гидрофобность, устойчивость в кислых и щелочных средах. Традиционным сырьем для производства УМС является растительная биомасса, особенно фруктовые косточки и скорлупа кокосового ореха. В Сибирском регионе в качестве перспективного сырья для производства УМС может рассматриваться скорлупа кедровых орехов, которая образуется при их переработке на ядро или кедровое масло [73].

На основе данных по влиянию температуры карбонизации и скорости нагрева скорлупы кедрового ореха на микроструктуру углеродных продуктов осуществлен подбор условий карбонизации, обеспечивающих получение активных углей с молекулярно-ситовыми свойствами [75]. Характеристики УМС из кедровой скорлупы близки к таковым промышленного микропористого сорбента Soco-pul: объем микропор $0.254 \text{ см}^3/\text{г}$ (адсорбция CO_2), ширина микропор 0.56 нм .

Найдены условия карбонизации (температура $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость нагрева менее $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) и последующей активации водяным паром (до обгара $18\text{--}57 \%$) гранул из гидролизованного лигнина, позволяющие получать УМС с минимальной шириной пор $0.56\text{--}0.58 \text{ нм}$ [75]. Показано, что УМС из лигнина обладают способностью разделять смесь $\text{He}\text{--}\text{CH}_4$.

Получение топливного газа из бурого угля

Эффективность процессов газификации ископаемых углей в экологически чистые газобразные топлива может существенно повышаться при использовании соответствующих катализаторов, позволяющих снижать температуру при сохранении высокой скорости процесса и регулировать состав продуктов.

Предложено осуществлять процесс газификации угля в кипящем слое частиц катализатора [76–80]. Оказалось, что в качестве каталитически активных материалов можно использовать дешевые и доступные металлургические и котельные шлаки, которые содержат элементы (Fe, Ni, Mn и др.), способ-

ные катализировать реакции окисления, конверсии CO и углеводородов, метанирования. Такие каталитически активные материалы можно использовать в процессе газификации до их полного износа.

Было обнаружено, что при паровоздушной газификации бурого угля в проточном режиме (без создания псевдоожиженного слоя) в газификаторе наблюдается формирование сравнительно узкого фронта температур с максимумом около $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. При осуществлении процесса газификации в псевдоожиженном слое мартеновского шлака протяженность высокотемпературной зоны по высоте газификатора увеличивается в несколько раз и конверсия угля возрастает с 40 до 76% [78]. Применение циркулирующего слоя приводит к еще большему увеличению протяженности высокотемпературной зоны в газогенераторе. Это позволяет сохранить высокую степень конверсии угля при увеличении скорости потока реакционной смеси в $2\text{--}3$ раза и повысить производительность газогенератора [78].

НОВЫЕ ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕРЕРАБОТКЕ ТВЕРДОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Получение ароматических альдегидов и левулиновой кислоты из растительного сырья

Одной из важнейших задач в области химической переработки древесной биомассы является разработка методов комплексного использования всех основных компонентов древесной биомассы: целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, экстрактивных веществ. Эта задача решается путем создания интегрированных процессов переработки древесной биомассы в химические продукты широкого ассортимента с высокой потребительской ценностью.

Разработаны научные основы нового процесса получения ценных органических продуктов из древесной биомассы, который базируется на интеграции стадий каталитического окисления лигнинного компонента древесины молекулярным кислородом с получением ароматических альдегидов и целлюлозы и кислотного гидролиза целлюлозы в левулиновую кислоту [26, 81–83] (рис. 3).

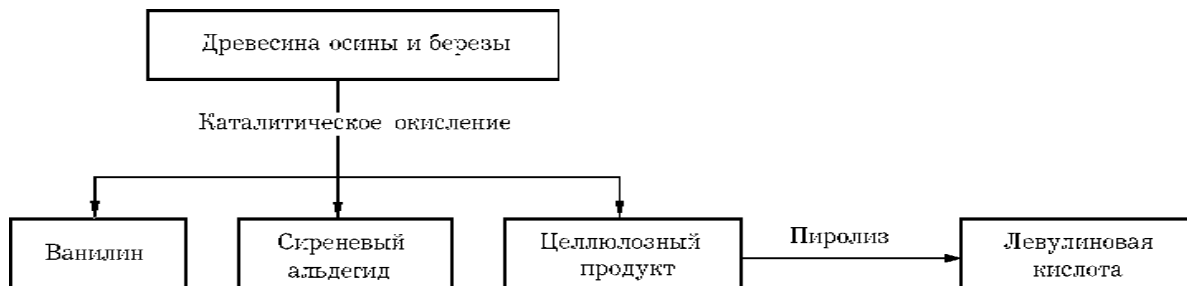


Рис. 3. Схема нового процесса переработки лиственной древесины в ценные химические продукты.

Разработанная двустадийная технология синтеза ванилина, сиреневого альдегида и левулиновой кислоты не имеет аналогов и позволяет получать из древесины осины до 2 % ванилина, 4 % сиреневого альдегида, 18 % левулиновой кислоты (в расчете на массу а.с.д.). Успешно решена ключевая проблема совместного производства ванилина, сиреневого альдегида и левулиновой кислоты – разработаны оригинальные методы разделения указанных продуктов. По сравнению с известным процессом производства ванилина окислением лигносульфонатов, реализованным на Сясьском ЦБК, в разработанной технологии скорость окисления выше в 10 раз, выход ванилина – в 2–2.5 раза, сокращена на порядок продолжительность экстракционного выделения продукта, кроме того, применяются экологически менее опасные экстрагенты.

При комплексной переработке древесины пихты получают только два целевых продукта: ванилин и левулиновую кислоту.

Комплексная переработка автогидролизованной древесины в целлюлозу и другие органические продукты

Примером комплексной переработки основных компонентов древесины при получении целлюлозы является интегрированный процесс, базирующийся на комбинации методов активации древесины водяным паром, экстракционного разделения целлюлозы и низкомолекулярного лигнина и переработки водорастворимых продуктов, образующихся из гемицеллюлоз.

Стадия активации заключается в кратковременной обработке древесной щепы водяным паром при повышенной температуре и давлении 2–3 МПа с последующим резким

сбросом давления (так называемый взрывной автогидролиз [84]). Ослабление связей в лигноуглеводном комплексе древесины вследствие воздействия органических кислот, образующихся в ходе процесса, а также разрыхление древесной структуры при быстром сбросе давления облегчают разделение целлюлозы и лигнина.

Выполнен цикл исследований по установлению закономерностей химических превращений основных компонентов древесной биомассы (гемицеллюлоз, лигнина, целлюлозы), протекающих в процессе автогидролиза древесины осины, сосны и ели в интервале температуры 190–240 °С [85–89]. Показано, что в этих условиях наиболее интенсивно протекают реакции деструкции гемицеллюлоз с образованием летучих и водорастворимых соединений, определенная часть лигнина деполимеризуется в низкомолекулярные продукты, а содержание целлюлозы уменьшается незначительно. Общей тенденцией при повышении температуры обработки является уменьшение выхода целлюлозосодержащего продукта при одновременном снижении в нем содержания лигнина и гемицеллюлоз.

С целью выявления эффективных реагентов для количественного извлечения низкомолекулярного лигнина из автогидролизованной древесины исследован процесс его экстракции смесями этанол – вода, диоксан – вода и водными растворами Na_2CO_3 и NaOH различной концентрации. Установлено, что наиболее полно низкомолекулярный лигнин извлекается 0.1M раствором NaOH и 0.25M раствором Na_2CO_3 . Удалением из автогидролизованной древесины сосны, ели и осины водорастворимых веществ и низкомолекулярного лигнина получают твердый целлюлозный продукт с выходом 57–68 %, который, в за-

висимости от условий процесса автогидролиза древесины, содержит до 85 % целлюлозы. Целлюлозный продукт может далее перерабатываться в чистую целлюлозу или микрокристаллическую целлюлозу, а также использоваться в качестве исходного сырья для получения глюкозы, леулиновой кислоты [90] и других ценных химических веществ.

Полученные результаты использованы для разработки научных основ экологически безопасного процесса переработки древесины в целлюлозу и химически активный низкомолекулярный лигнин, используемый в качестве заменителя фенолов. Потенциальными преимуществами данного процесса по сравнению с традиционными технологиями получения целлюлозы являются отсутствие вредных серосодержащих реагентов и трудноутилизируемых отходов, повышенный выход целевых веществ и сокращение продолжительности процесса.

Комплексная переработка древесной коры в биологически активные вещества и другие ценные продукты

Ежегодные объемы накопления отходов древесной коры на предприятиях лесопромышленного комплекса Российской Федерации составляют десятки миллионов тонн. При длительном хранении коры происходит ее частичное разложение с образованием соединений фенольного ряда, которые смываются метеорологическими осадками и талыми водами, загрязняя окружающую среду. Известны различные направления утилизации древесной коры: сжигание, компостирование, глубокая химическая переработка. С учетом того, что древесная кора содержит ценные экстрактивные вещества, ее химическая переработка в ассортимент биологически активных и дубильных веществ представляется наиболее рациональным направлением утилизации.

Для повышения степени извлечения экстрактивных веществ из древесной коры используются различные методы ее активации. Было установлено [85, 91–97], что кратковременная обработка коры пихты, лиственницы, березы водяным паром в условиях взрывного автогидролиза или в присутствии органических кислот, оснований, некоторых солей

(NH_4Cl) позволяет значительно повысить выход органических веществ некоторых классов.

Ценными экстрактивными продуктами из коры лиственницы являются водорастворимые полифенолы, которые используются в качестве дубильных веществ в кожевенной промышленности. Традиционные промышленные методы получения дубильных веществ из коры лиственницы обеспечивают выход таннинов до 6–8 % (по массе). Для повышения выхода дубильных веществ (таннинов) было предложено активировать кору лиственницы перегретым водяным паром при температуре 240 °С и давлении пара 3.4 МПа [85].

Наиболее высокий выход водных и изопропанольных экстрактов, содержащих преимущественно дубильные вещества, наблюдался при продолжительности активации коры лиственницы в течение 30 с. Этот выход был в 1.5–1.8 раза выше, чем наблюдаемый в случае экстракции неактивированной коры. Активация коры водяным паром в присутствии добавки NH_4Cl , взятой в количестве 0.5–1.1 % от массы коры, позволяет увеличить общий выход экстрактивных веществ, извлекаемых путем последовательной экстракции коры различными растворителями (гексан, этилацетат, вода, изопропиловый спирт), с 19–21 % (неактивированная кора лиственницы) до 35–36 % от массы абсолютно сухой коры.

Двукратное увеличение выхода дубильных веществ наблюдалось и при экстракции водой и изопропанолом активированной коры пихты, предварительно обессмоленной гексаном. Максимальный выход водного экстракта был получен после активации коры пихты в течение 30–60 с, а изопропанольного экстракта – при продолжительности активации коры 90–100 с. При последовательной экстракции активированной коры пихты гексаном, этилацетатом, водой, изопропанолом происходит увеличение суммарного выхода экстрактивных веществ с 16.5 % (неактивированная кора) до 33.3 % (по массе).

Разработаны методы получения антоцианидиновых красителей из коры пихты и лиственницы с выходом 16–18 и 20–22 % соответственно. Применяемые способы основаны на превращениях в антоцианидины содержащихся в коре гликозидов антоцианидинов, лейкоантоцианидинов и катехинов при обра-

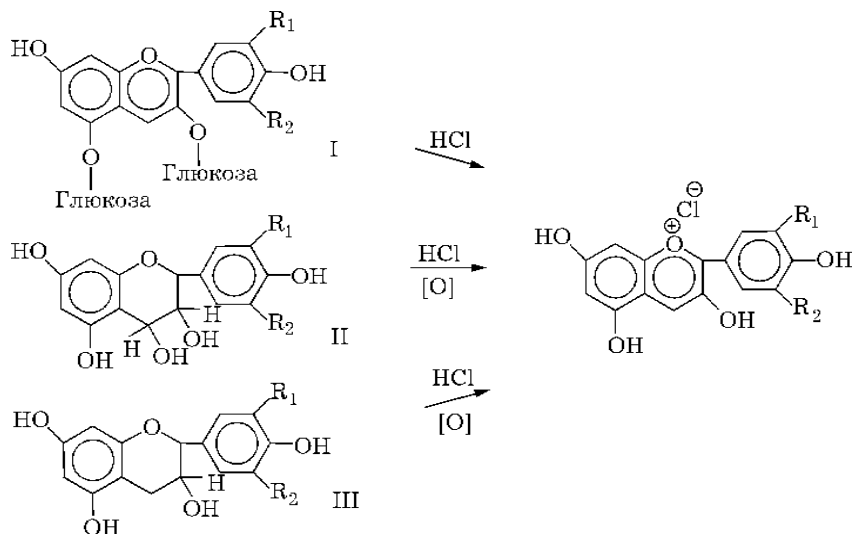


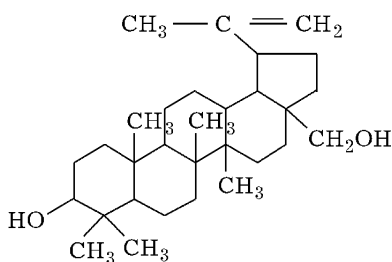
Рис. 4. Схема получения антоцианидиновых красителей: I – гликозиды антоцианидинов; II – лейкоантоцианидины; III – катехины.

ботке обессмоленной коры этанолом в присутствии HCl (3–4 %) в качестве катализатора (рис. 4). Установлено, что краситель из коры пихты на 75.8 % состоит из пеонидинхлорида, цианидинхлорида и дельфинидинхлорида, а краситель из коры лиственницы в основном содержит цианидинхлорид и дельфинидинхлорид [98]. Для идентификации пеонидинхлорида и дельфинидинхлорида применен метод УФ-спектроскопии, а цианидинхлорида – встречный синтез.

Интегрированием процессов активации коры, дробной экстракции и пиролиза проэкстрагированного остатка экстракции была осуществлена безотходная переработка коры лиственницы и пихты в ценные органические продукты и углеродные сорбенты [97]. Подобраны условия проведения отдельных стадий комбинированного процесса, обеспечивающих получение из коры пихты пихтового масла с выходом до 2.1 %, пихтового бальзама (6 %), дубителей или антоцианидинового красителя (16–18 %), углеродного сорбента (13–15 %), а из коры лиственницы – дубителей или антоцианидинового красителя (до 20–22 %), а также скипидара (до 1.5 %), канифоли (до 3.5 %), углеродного сорбента (12–14 %).

В экстрактах внешней коры (бересты) различных видов берез преобладают пентациклические тритерпеноиды ряда лупана и β -амирина. Самым распространенным тритерпеноидом, содержание которого в бересте

может достигать 35–40 %, является бетулин [99]:



Бетулин обладает биологически активными и антисептическими свойствами и применяется в качестве инсектицида, компонента косметических средств и шампуней. Некоторые производные бетулина, в частности пиракреновая кислота (кофеат бетулиновой кислоты), также обладают антиоксидантной активностью, бетулиновая кислота (3- β -гидрокси-20-(29)-лупан-28-овая кислота) подавляет рост меланомы и других раковых клеток [100].

Известные способы получения бетулина основаны на экстракции бересты различными растворителями и его выделении из полученных экстрактов, а также на использовании щелочного гидролиза бересты и последующей спиртовой экстракции бетулина. Эти способы имеют следующие недостатки: невысокую степень извлечения бетулина, многостадийность процесса и его большую продолжительность, а также высокий расход щелочи.

Исследовано влияние активации бересты в условиях взрывного автогидролиза на сте-

пень извлечения бетулина алифатическими спиртами [93]. Установлено, что наиболее высокий выход бетулина наблюдался при температуре 240 °С и продолжительности активации бересты 180–300 с, причем максимальное количество бетулина извлекалось этанолом. В целом степень извлечения бетулина возрастала на 25–30 % при экстракции активированной бересты [101]. С целью уменьшения числа стадий процесса и увеличения выхода бетулина предложено проводить активацию бересты в условия взрывного автогидролиза в присутствии щелочи с последующей спиртовой экстракцией. В процессе активации бересты в присутствии щелочи ускоряется щелочной гидролиз сырья, что существенно упрощает весь процесс выделения бетулина [102].

Оптимальными условиями активации, при которых происходит полный гидролиз бересты и достигается максимальная степень извлечения бетулина, являются: давление 3.4 МПа, температура 240 °С, продолжительность 120–

240 с, концентрация щелочи 15–20 % от массы абсолютно сухой бересты. Выход бетулина при этом достигает 30–34 % от массы бересты при степени его извлечения до 96–97 %. В качестве побочных продуктов образуются жирные оксикислоты в результате гидролиза сурберина, содержащегося в бересте в сопоставимых с бетулином количествах. Интегрированная переработка бересты с получением бетулина и жирных оксикислот повышает экономическую эффективность и экологическую чистоту процесса ее утилизации.

Переработка углей и растительной биомассы в низкомолекулярные органические продукты через стадию получения синтез-газа

Синтез-газ (смесь СО и Н₂), получаемый парокислородной газификацией углей и растительной биомассы, применяется в каталитических синтезах органических продуктов и альтернативных жидких топлив (рис. 5). Для получения синтез-газа требуется использова-

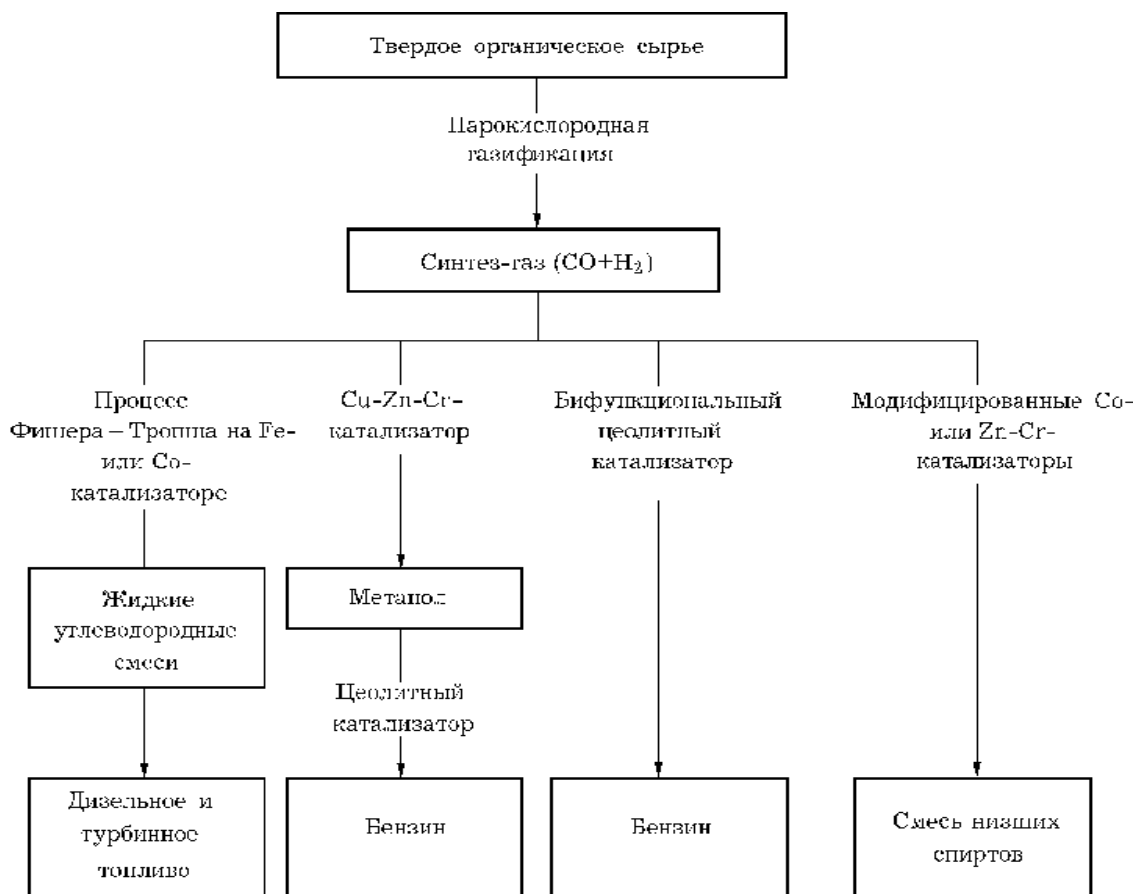


Рис. 5. Схема переработки твердого органического сырья в альтернативные жидкие топлива.

ние чистого кислорода, что повышает себестоимость целевого продукта. При этом в среднетемпературных вариантах газификации твердого органического сырья образуется значительное количество смол и других побочных веществ, утилизация которых является достаточно сложной задачей.

Указанные недостатки отсутствуют в разработанном процессе термической переработки твердого топлива в синтез-газ [103–105]. Первая стадия процесса представляет собой окислительный пиролиз пылевидного сырья в реакторе с псевдооживленным слоем мартеновского шлака. Смесь пылевидного угля с воздухом проходит сквозь предварительно нагретый псевдооживленный слой частиц шлака. В этих условиях частицы органического сырья подвергаются карбонизации с выделением летучих веществ. Последние окисляются на поверхности частиц катализатора – мартеновского шлака – с выделением тепла, которое обеспечивает поддержание стабильного автотермического режима процесса пиролиза. Следующая стадия включает газификацию полукокса, полученного в реакторе пиролиза, водяным паром в синтез-газ. Рециркуляция горячего полукокса между реакторами окислительного пиролиза и газификации обеспечивает необходимый тепловой режим процесса газификации.

Был осуществлен подбор оптимальных технологических параметров для реакторов пиролиза и газификации, что сделало возможным объединение этих двух стадий в одну комбинированную технологию безостаточной газификации бурого угля [103]. Благодаря рециркуляции горячего полукокса между пиролизером и газификатором процесс газификации может протекать и при отсутствии кислорода. Однако добавление небольших количеств кислорода в газификатор позволяет существенно повысить степень конверсии сырья и производительность процесса по синтез-газу. При этом расход кислорода на получение 1 м³ синтез-газа по крайней мере в 5–7 раз меньше, чем аналогичный показатель для современных технологий газификации, базирующихся на процессах Винклера, Лурги, Копперс–Тотцека. Кроме того, применение окислительного пиролиза на первой ста-

дии обработки угля позволяет удалить из сырья значительную часть летучих веществ, что дает возможность производить более чистый синтез-газ на второй стадии процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие исследований в области каталитических и термокatalитических превращений природных органических полимеров закладывает основу для создания нового поколения процессов химической переработки углей и растительной биомассы, для которых характерны повышенная производительность, селективность и экологическая чистота. При переработке твердого органического сырья во многих случаях экономически оправданно и технически возможно применение дешевых катализаторов одноразового использования (шлаков металлургической промышленности и энергетики, а также рудных концентратов и шламов).

Интегрирование каталитических процессов позволяет обеспечить экологически сбалансированную безотходную переработку природных органических полимеров в ценные химические продукты широкого ассортимента, заменяющие производимые из нефти, а также различные природные соединения, синтетические аналоги которых весьма трудно получить из нефтяного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ю. М. Фальбе, Химические вещества из угля, Пер. с нем., Химия, Москва, 1984.
- 2 Д. Фенгел, Г. Вегнер, Древесина (химия, ультраструктура, реакции), Пер. с англ., Лесная пром-сть, Москва, 1988.
- 3 В. Н. Кузнецов, Химическая переработка ископаемых углей и древесины, Изд-во КГУ, Красноярск, 1999.
- 4 В. Н. Кузнецов, Катализ химических превращений угля и биомассы, Наука, Новосибирск, 1990.
- 5 Проблемы катализа в углехимии: Сб. тр. 1-го симп., Под ред. В. И. Саранчука, Наукова думка, Киев, 1992.
- 6 Проблемы катализа в углехимии: Сб. тр. 2-го симп., Под ред. В. Н. Кузнецова, ИХПОС СО РАН, Красноярск, 1994.
- 7 Проблемы катализа в углехимии: Сб. тр. 3-го симп., Под ред. В. Н. Кузнецова и В. В. Лунина, ч. 1 и 2, ИХПОС СО РАН, Красноярск, 1997.
- 8 В. Н. Kuznetsov and R. Gruber (Eds.), Book of Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", ICCT SB RAS, Metz University, Krasnoyarsk, 2000.

- 9 Б. Н. Кузнецов, М. Л. Шипко, С. А. Кузнецова, В. Е. Тарабанько, Новые подходы в переработке твёрдого органического сырья, изд. ИХПОС СО РАН, Красноярск, 1991.
- 10 Б. Н. Кузнецов, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 5(1994)792.
- 11 Б. Н. Кузнецов, *Соросовский образовательный журнал*, 6 (1996) 50.
- 12 Б. Н. Кузнецов, Там же, 12 (1996) 47.
- 13 Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 6 (1998) 383.
- 14 В. N. Kuznetsov, Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 88.
- 15 Ю. И. Холькин, Технология гидролизных производств, Лесная пром-сть, Москва, 1989.
- 16 Е. Ф. Морозов, Производство фурфурола: вопросы катализа и новые виды катализаторов, Лесная пром-сть, Москва, 1988.
- 17 М. И. Чудаков, Промышленное использование лигнина, Лесная пром-сть, Москва, 1983.
- 18 Б. Н. Кузнецов, А. А. Ефремов, Г. А. Слащинин и др., *Химия древесины*, 5 (1990) 51.
- 19 А. А. Ефремов, В. N. Kuznetsov, А. Р. Konstantinov et al., Proc. 8th Intern. Symp. On Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland, 1995, Vol. 1, p. 689.
- 20 В. N. Kuznetsov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 55 (1995) 445.
- 21 А. А. Ефремов, Г. Г. Первышина, Б. Н. Кузнецов, *Химия растительного сырья*, 2 (1997) 23.
- 22 Г. Г. Первышина, А. А. Ефремов, Б. Н. Кузнецов, Там же, 1 (1998) 9.
- 23 А. А. Ефремов, Г. Г. Первышина, Б. Н. Кузнецов, *Химия природ. соединений*, 1 (1997) 107.
- 24 V. E. Taraban'ko, A. V. Kudrayshv, B. N. Kuznetsov et al., Proc. 8th Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland, 1995, Vol. 3, p. 319.
- 25 В. Е. Тарабанько, Н. В. Коропачинская, А. В. Кудряшев, Б. Н. Кузнецов, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2 (1995) 375.
- 26 В. Е. Тарабанько, Н. М. Иванченко, Н. В. Коропачинская, Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4 (1996) 405.
- 27 V. E. Taraban'ko, N. A. Fomova, B. N. Kuznetsov, A. V. Kudrayshv, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 55 (1995) 161.
- 28 И. А. Козлов, В. В. Вершаль, В. А. Бабкин, Э. Н. Дерягина, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4 (1996) 299.
- 29 I. A. Kozlov, B. N. Kuznetsov, V. A. Babkin, Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 194.
- 30 I. A. Kozlov, B. N. Kuznetsov, Proc. 6th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, 2000, p. 413.
- 31 I. A. Kozlov, B. N. Kuznetsov, V. A. Babkin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 71 (2000) 369.
- 32 В. Е. Тарабанько, Е. П. Первышина, Н. В. Злотникова, Б. Н. Кузнецов, *Химия растительного сырья*, 3 (1998) 47.
- 33 V. E. Taraban'ko, B. N. Kuznetsov, E. P. Pervyshina, Yu. V. Hendogina, Proc. 6th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, 2000, p. 617.
- 34 Б. Н. Кузнецов, *Кинетика и катализ*, 38(1997)174.
- 35 А. М. А. Nada, Н. El-Saied, *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 33 (1995) 141.
- 36 J. C. Parajo, J. L. Alonso, V. Santos, *Ind. and Eng. Chem. Res.*, 39 (1995) 4333.
- 37 J. Sunquist, *Pap. ja puu*, 78 (1996) 92.
- 38 Б. Н. Кузнецов, А. А. Ефремов, С. А. Кузнецова и др., *Химия растительного сырья*, 2 (1999) 85.
- 39 V. G. Danilov, S. A. Kuznetsova, A. V. Kudryashev et al., Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 185.
- 40 S. A. Kuznetsova, V. G. Danilov, B. N. Kuznetsov, Proc. 6th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, 2000, p. 421.
- 41 Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4 (1996) 423.
- 42 Б. Н. Кузнецов, *Химия твёрдого топлива*, 2 (1999) 3.
- 43 V. I. Sharypov, B. N. Kuznetsov, N. G. Beregovtsova et al., *Fuel*, 75 (1996) 39.
- 44 В. N. Kuznetsov, V. I. Sharypov, N. G. Beregovtsova, S. V. Baryshnikov, Proc. 3rd Intern. Conf. On Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection, Kudowa Zdroj, Poland, 1999, p. 101.
- 45 V. I. Sharypov, B. N. Kuznetsov, N. G. Beregovtsova et al., *Fuel*, 75 (1996) 791.
- 46 Б. Н. Кузнецов, В. И. Шарыпов, С. В. Барышников, Н. Г. Береговцова, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 687.
- 47 V. I. Sharypov, B. N. Kuznetsov, S. V. Baryshnikov et al., *Fuel*, 78(1999)663.
- 48 В. И. Шарыпов, Б. Н. Кузнецов, А. В. Головин и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 5 (1997) 201.
- 49 В. N. Kuznetsov, V. I. Sharypov, N. G. Beregovtsova et al., Proc. 9th Intern. Conf. On Coal Science, Essen, Germany, 1997, p. 1553.
- 50 В. N. Kuznetsov, V. I. Sharypov, V. E. Taraban'ko, M. L. Shchipko, Proc. 10th Eur. Conf. and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Wurzburg, Germany, 1998, p. 9.95.
- 51 V. I. Sharypov, A. N. Doroginskaya, S. V. Baryshnikov et al., Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 124.
- 52 V. I. Sharypov, N. G. Beregovtsova, B. N. Kuznetsov et al., Proc. 6th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, 2000, p. 567.
- 53 D. L. Crawford (Ed.), *Microbial Transformation of Low Rank Coals*, CRC Press, Boca Raton, FL., 1993.
- 54 Yu. G. Golovin, M. L. Shchipko, B. N. Kuznetsov et al., in J. A. Pajares and J. M. D. Taskon (Eds.), *Coal Science*, Vol. 2, 1995, p. 1761.
- 55 Yu. G. Golovin, M. L. Shchipko, V. V. Golovina, A. O. Eremina, *Fuel*, 75 (1996) 139.
- 56 И. П. Иванов, Ю. Г. Головин, Б. Н. Кузнецов, *Химия твёрдого топлива*, 3 (1999) 113.
- 57 Е. М. Тайц, И. А. Андреева, Методы анализа и испытания углей, Недра, Москва, 1983.
- 58 И. П. Иванов, Ю. Г. Головин, Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 667.
- 59 В. Б. Фенелонов, Пористый углерод, изд. ИК СО РАН, Новосибирск, 1995.
- 60 Б. Н. Кузнецов, *Соросовский образовательный журнал*, 12 (1999) 29.
- 61 В. N. Kuznetsov, M. L. Shchipko, A. V. Rudkovsky et al., in Eran Nakoman (Ed.), Proc. 3rd Eur. Coal Conf. (1997, Izmir, Turkey), Izmir, 1999, p. 325.

- 62 В. N. Kuznetsov, M. L. Shchipko, Proc. Intern. Conf., Banff, Canada, 1996, Vol. 1, p. 282.
- 63 В. N. Kuznetsov, M. L. Shchipko, N. V. Chesnokov, Eurocarbon, Strasbourg, France, 1998, Vol. 1, p. 563.
- 64 М. L. Shchipko, В. N. Kuznetsov, *Fuel*, 74 (1995) 751.
- 65 В. N. Kuznetsov, M. L. Shchipko, *Bioresource Technology*, 52 (1995) 13.
- 66 Б. Н. Кузнецов, Ю. Г. Головин, В. А. Винк, В. В. Головина, *Химия растительного сырья*, 2 (1999) 53.
- 67 В. N. Kuznetsov, Yu. G. Golovin, V. V. Golovina et al., Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 146.
- 68 М. Л. Шипко, О. Н. Бакланова, В. К. Дуплякин, Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4 (1996) 467.
- 69 Ю. Г. Головин, М. Л. Шипко, Б. Н. Кузнецов и др., Там же, 4 (1996) 193.
- 70 В. Н. Козлов, А. А. Нимвицкий, Технология пирогенетической переработки древесины, Лесн. пром-сть, Москва, 1954.
- 71 Б. Н. Кузнецов, А. В. Рудковский, М. Л. Шипко и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 809.
- 72 В. N. Kuznetsov, A. V. Rudkovsky, M. L. Shchipko et al., Proc. 4th Intern. Symp. on Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers, Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 160.
- 73 А. В. Рудковский, О. Г. Парфенов, М. Л. Шипко, Б. Н. Кузнецов, *Химия растительного сырья*, 1 (2000) 61.
- 74 Н. С. Foley, *Microporous Materials*, 4 (1995) 407.
- 75 Г. В. Плаксин, О. Н. Бакланова, В. А. Дроздов и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 715.
- 76 М. Л. Шипко, О. В. Янголов, Б. Н. Кузнецов и др., *Сиб. хим. журн.*, 6 (1992) 64.
- 77 В. N. Kuznetsov, M. L. Shchipko, Yu. G. Golovin, Proc. 8th Intern. Conf. on Coal Science, Oviedo, Spain, 1995, Vol. 1, p. 719.
- 78 М. Л. Шипко, Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4 (1996) 439.
- 79 В. N. Kuznetsov, Proc. SWEMP'98, Ankara, Turkey, 1998, p. 617.
- 80 В. N. Kuznetsov, M. L. Shchipko, Proc. 2nd Intern. Conf. on Combustion Technologies for a Clean Environment, Lisbon, Portugal, 1995, Vol. 2, p. 94.
- 81 В. Е. Тарабан'ко, Н. В. Коропачинская, А. В. Кудряшев и др., *Химия растительного сырья*, 3 (1998) 59.
- 82 А. А. Ефремов, В. Е. Тарабан'ко, В. N. Kuznetsov et al., Proc. 3rd Intern. Symp. "Catalysis on Coal Conversions", Novosibirsk, Russia, 1997, Vol. 1, p. 121.
- 83 В. Е. Тарабан'ко, В. N. Kuznetsov, М. Ю. Чернык et al., Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 77.
- 84 Н. Н. Brawnell, Е. К. Yu, J. N. Saddler, *Biotechnol. Bioeng.*, 28 (1986) 792.
- 85 В. N. Kuznetsov, А. А. Efremov, V. A. Levdansky et al., *Bioresource Technology*, 58 (1996) 181.
- 86 А. А. Ефремов, Б. Н. Кузнецов, И. В. Кротова и др., *Химия природ. соединений*, 6 (1995) 20.
- 87 А. А. Ефремов, С. А. Кузнецова, М. Т. Баловсяк и др., *Сиб. хим. журн.*, 6 (1992) 29.
- 88 И. В. Кротова, А. А. Ефремов, С. А. Кузнецова, Б. Н. Кузнецов, *Химия растительного сырья*, 3 (1997) 10.
- 89 С. А. Kuznetsova, V. G. Danilov, V. A. Vink et al., Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 204.
- 90 Г. Г. Первышина, С. А. Кузнецова, А. А. Ефремов, Б. Н. Кузнецов, *Химия растительного сырья*, 3 (1997) 4.
- 91 Б. Н. Кузнецов, В. А. Левданский, Н. И. Павленко и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 5 (1997) 179.
- 92 Б. Н. Кузнецов, В. А. Левданский, Т. А. Шилкина, В. А. Винк, *Химия и хим. технология*, 40 (1997) 104.
- 93 Б. Н. Кузнецов, В. А. Левданский, Л. К. Кедрова и др., *Химия растительного сырья*, 1 (1998) 5.
- 94 В. А. Левданский, Б. Н. Кузнецов, С. М. Репях и др., *Сиб. хим. журн.*, 6 (1992) 25.
- 95 В. N. Kuznetsov, V. A. Levdansky, N. I. Polezhaeva, T. A. Shilkina, Proc. 8th Intern. Symp. on Wood and Pulp Chemistry, Helsinki, Finland, 1995, Vol. 1, p. 669.
- 96 V. A. Levdansky, N. I. Polezhaeva, L. V. Safonova et al., Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 249.
- 97 В. N. Kuznetsov, L. V. Levdanskaya, N. I. Polezhaeva, Proc. 6th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, 2000, p. 417.
- 98 В. А. Левданский, Н. И. Полежаева, А. И. Макиевская, Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 823.
- 99 P. Jaaskeinen, *Pap. ja puu*, 63 (1981) 599.
- 100 S. Fulda, C. Friesen, M. Los et al., *Cancer Res.*, 57 (1997) 4956.
- 101 Б. Н. Кузнецов, В. А. Левданский, Т. А. Шилкина, С. М. Репях, Пат. 2074867 РФ, 1997.
- 102 В. А. Левданский, Н. И. Полежаева, А. П. Еськин и др., Пат. 2131882 РФ, 1999.
- 103 М. Л. Шипко, Б. Н. Кузнецов, А. В. Рудковский, *Химия в интересах устойчивого развития*, 8 (2000) 645.
- 104 А. В. Рудковский, М. Л. Шипко, Б. Н. Кузнецов, Химия угля на рубеже тысячелетий: Сб. тр. Междунар. науч. конф. и школы-семинара ЮНЕСКО, Изд-во МГУ, Москва, 2000, с. 228.
- 105 А. V. Rudkovsky, M. L. Shchipko, В. N. Kuznetsov, Proc. 4th Intern. Symp. "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers", Krasnoyarsk, Russia, 2000, p. 312.