

УДК 661.123

Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы

Б. Н. КУЗНЕЦОВ^{1,2}

¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

²Сибирский федеральный университет,
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

E-mail: inm@icct.ru

Аннотация

На примере выполненных в Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск) работ рассмотрены актуальные направления в совершенствовании способов химической переработки растительной биомассы и в создании новых методов комплексной утилизации ее основных компонентов: полисахаридов, лигнина, экстрактивных веществ. Приведены примеры разрабатываемых процессов утилизации древесных отходов с получением ценных химических соединений (левулиновой кислоты, глюкозы, ксилозы, ароматических альдегидов, биологически активных веществ), востребованных материалов (целлюлозы, биodeградируемых полимеров, сорбентов) и жидких топлив.

Ключевые слова: растительная биомасса, химическая переработка, органические соединения, биополимеры, сорбенты, жидкие биотоплива

ВВЕДЕНИЕ

Растительная биомасса – постоянно возобновляемый источник органического сырья, ежегодный прирост которого значительно превышает годовые потребности человечества в топливе и в химических продуктах [1].

Ресурсы растительной биомассы весьма разнообразны: древесина и отходы ее переработки, травянистые и морские растения, различные сельскохозяйственные отходы. На сегодняшний день рационально используется только небольшая часть этих видов растительного сырья, причем ассортимент производимых продуктов весьма ограничен. Основную долю в продукции химической переработки древесины занимают целлюлоза и бумага. Наряду с этим в ряде стран, включая Россию, функционируют гидролизные и экстракционные производства, налажен выпуск угля-сырца и углеродных сорбентов.

В России сосредоточено около 23 % лесов планеты, и почти 40 % из них расположены на территории Сибири. При этом на долю

Красноярского края приходится половина лесных запасов Сибири [2]. Ресурсы древесной биомассы представлены деловой древесиной (преимущественно хвойных пород), низкосортной древесиной (лиственные породы), некондиционной древесиной (переспелая, пораженная вредителями и пожарами) и вторичными древесными ресурсами (отходы лесозаготовок и переработки древесины, включая ветки, кору, хвою, опилки и др.). Эти ресурсы создают надежную сырьевую базу для производства большого ассортимента востребованных химических продуктов, ценных материалов и альтернативных топлив.

В то же время имеющиеся технологии химической переработки растительного сырья малоэффективны и наносят ущерб окружающей среде.

В данной работе на примере выполненных в Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск) исследований рассмотрены актуальные направления в совершенствовании способов химической переработки растительной биомассы и в создании новых методов комплексной утилизации основных ее

компонентов с получением востребованных химических продуктов, биополимеров и жидких биотоплив.

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ

Промышленность химической переработки древесины представлена целлюлозно-бумажными, гидролизными и лесохимическими предприятиями. С использованием процессов делигнификации получают целлюлозу и далее – производные целлюлозы, химические волокна, бумагу. Путем гидролиза получают глюкозу, ксиланозу, органические кислоты. Технологии экстракции используются для получения дубителей, эфирных масел, биологически активных и пищевых веществ. Термохимическими процессами (пиролиз, газификация) производят древесный уголь, восстановители, углеродные сорбенты, деготь, топливный газ.

Продукты на основе полисахаридов

Древесина различных пород содержит 40–50 мас. % целлюлозы и до 15–30 мас. % гемицеллюлоз. Целлюлоза представляет собой линейный полисахарид, построенный из звеньев $C_6H_{10}O_5$. Гемицеллюлозы – разветвленные полисахариды, состоящие в основном из звеньев $C_5H_8O_4$ с более короткими, чем у целлюлозы, цепочками.

Актуальное значение имеет разработка экономически приемлемых способов получения глюкозы из древесного сырья, поскольку традиционные процессы гидролиза древесных

полисахаридов минеральными кислотами дают гидролизаты низкого качества [3].

Одно из перспективных направлений улучшения качества глюкозосодержащих субстратов связано с разработкой эффективных методов разделения основных компонентов растительной биомассы – целлюлозы и лигнина. С этой целью можно применять химические методы, приведенные на рис. 1.

Наиболее эффективное разделение лигноцеллюлозного сырья на целлюлозу и низкомолекулярный лигнин достигается при его каталитическом окислении пероксидом водорода (4–6 мас. %) в водном растворе 20–25 % уксусной кислоты при 120–130 °С [4].

При оптимальных режимах процессов делигнификации и гидролиза выход глюкозы из опилок осины и измельченной соломы пшеницы достигает 36–48 % от массы исходного сырья. Полученные гидролизаты не содержат пентозных сахаров, ингибирующих процессы их ферментации в спирты, молочную кислоту и полигидроксиалканоаты [5].

Эффективным способом удаления гемицеллюлоз из древесины также является ее кратковременная обработка перегретым водяным паром и последующий резкий сброс давления (так называемый взрывной автогидролиз) [6]. Изучено влияние условий автогидролиза лиственной и хвойной древесины на выход и состав гидролизатов. Осуществлен подбор оптимальных условий автогидролиза древесины (220–230 °С, 3 мин), обеспечивающих получение качественных глюкозных сиропов. При гидролизе целлюлозного продукта, полученного из автогидролизованной древеси-

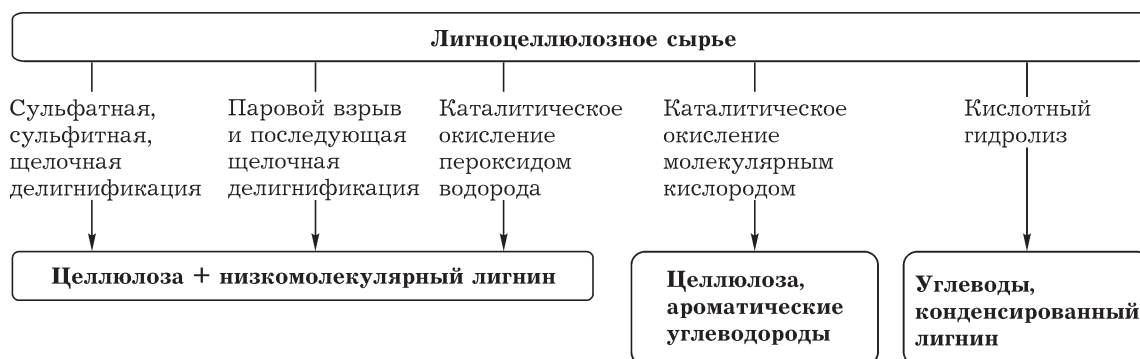


Рис. 1. Химические методы разделения лигноцеллюлозного сырья.

ны, образуются растворы глюкозы с содержанием пентозных сахаров не более 1 %. Пентозные сахара полностью отсутствуют в гидролизатах целлюлозы, полученных окислительной делигнификацией автогидролизованной древесины.

Каталитическим гидрированием в щелочной среде глюкозу превращают в сорбит, который используется в диетических продуктах и как исходное вещество для синтеза аскорбиновой кислоты (витамина С).

Промышленные гидролизаты лиственных пород деревьев содержат до 45 % пентоз от общего количества сахаров, благодаря чему на их основе организовано получение фурфурола и ксилозы.

Ценным продуктом, получаемым каталитическим гидрированием ксилозы, является пятиатомный спирт – ксилит, который преимущественно применяется в пищевой и фармацевтической промышленности.

Кислотно-каталитической конверсией древесины, целлюлозы и моносахаров получают левулиновую кислоту. Левулиновая кислота и ее производные применяются в пищевой, фармацевтической, косметической отраслях, а также могут использоваться для синтеза гербицидов и пестицидов, стимуляторов роста растений, антиоксидантов, эпоксидных смол [7].

Кислотный гидролиз углеводов в левулиновую кислоту можно проводить, используя концентрированные или разбавленные растворы минеральных кислот, при пониженных (около 100 °С) и повышенных (более 160 °С) температурах соответственно.

Установлена возможность регенерации серноокислотного катализатора низкотемпературной конверсии углеводов в двухфазных системах вода – бутанол. В качестве катализатора использовали гидросульфат натрия, так как концентрированная серная кислота гомогенизирует двухфазную систему [8]. Соляная кислота проявляет на порядок большую активность по сравнению с серной кислотой и гидросульфатом натрия.

В выбранных условиях левулиновая кислота алкилируется и практически полностью переходит в органическую фазу в виде бутиллевулината, а 93–96 % HCl остается в водной фазе, т. е. отделяется от продукта. При охлаждении водного раствора катализатора

до 10 °С основная масса хлорида калия отделяется, благодаря чему можно практически полностью регенерировать солянокислотный катализатор низкотемпературной конверсии углеводов.

Продукты из лигнина

Вторая, наиболее значимая (после целлюлозы) составляющая древесины – лигнин, содержание которого может достигать 30 %.

Растительный лигнин представляет собой полимер ароматической природы, состоящий из фенилпропановых фрагментов. За счет этого при окислительной или восстановительной деструкции лигнина образуются различные ароматические и фенольные соединения.

Природа растительного сырья оказывает существенное влияние на состав продуктов окисления. Так, из лигнинов хвойных пород деревьев образуется ванилин, в то время как окисление лигнинов лиственных пород дает смесь ванилина и сиреневого альдегида с преобладанием последнего (рис. 2).

Ароматические альдегиды служат ценным сырьем для пищевой, фармацевтической и парфюмерной отраслей промышленности. Их целесообразно использовать для производства триметоксибензальдегида, из которого затем синтезируют триметоприм – компонент бактрима, бисептола и других фармацевтических препаратов. Из сиреневого альдегида также могут быть получены замещенные антрахиноны – катализаторы экологически сба-

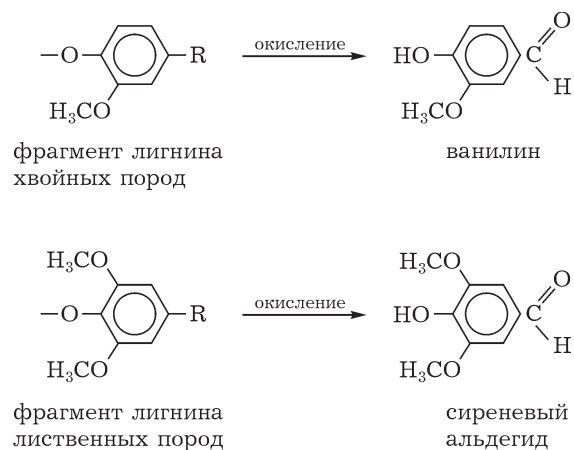


Рис. 2. Схема окисления лигнина хвойных и лиственных пород деревьев.

лансированных процессов щелочной делигнификации.

Наиболее селективным окислителем для получения ароматических альдегидов из лигнина является нитробензол. Применение медьсодержащих катализаторов повышает селективность процесса окисления лигнинов молекулярным кислородом в 1.5–2 раза и позволяет достичь эффективности окисления [9], близкой к нитробензолному процессу.

Восстановительная деструкция лигнина протекает с образованием замещенных фенолов и бензолов.

Термопревращением низкомолекулярного лигнина в среде этанола под давлением получают жидкие углеводородные смеси. Установлено, что выход жидких продуктов терморазложения в этаноле и пиролиза в атмосфере аргона возрастает при уменьшении степени конденсации лигнина в следующем ряду: гидролизный лигнин < лигнин Класона < щелочной лигнин [10]. Для интенсификации процессов гидрирования лигнина применяют различные катализаторы.

Продукты из древесной коры

Известны следующие направления утилизации древесной коры: сжигание, компостирование, глубокая химическая переработка. Учитывая тот факт, что древесная кора содержит ценные экстрактивные вещества, химическая переработка в ассортимент биологически активных и дубильных веществ представляется наиболее рациональным направлением ее использования.

Изучены различные способы экстрактивной переработки хвойной коры (пихты, лиственницы, сосны и ели), обеспечивающие ее комплексную утилизацию с получением широкого ассортимента востребованных продуктов [11].

Неполярными растворителями из коры хвойных пород деревьев извлекаются смолистые вещества, представляющие собой смесь терпеновых соединений, восков, жиров, насыщенных и ненасыщенных жирных и смоляных кислот. Смолистые вещества коры ели и сосны могут применяться для защиты древесных материалов от воздействия влаги, бактерий и грибов. Переработка обессмоленной коры ели может осуществляться различны-

ми способами, ориентированными на получение определенного набора целевых продуктов: дубильных веществ и пектинов, антоцианидинхлоридов, проантоцианидинов и пектинов. Для выделения дубильных веществ использовали последовательную экстракцию коры спиртом, водой и объединение спиртового и водного экстрактов. Обработка остатка коры водным раствором соляной кислоты позволяет извлекать пектиновые вещества. Антоцианидинхлориды получали обработкой обессмоленной коры спиртовым раствором соляной кислоты. Проантоцианидины выделяли экстракцией водных вытяжек коры этилацетатом.

Продукты из хвойной коры востребованы в фармацевтической, косметической, пищевой промышленности, медицине и ветеринарии, в кожевенном производстве и в других областях. Показано, что антоцианидинхлориды, выделяемые из коры, по химическому составу близки к получаемым из плодовоовощного сырья. Пектиновые вещества коры сосны и ели могут применяться в ветеринарии для профилактики и терапии желудочно-кишечных болезней сельскохозяйственных животных. Установлено, что для проантоцианидинов, выделенных из коры, характерна высокая антикоагулянтная активность.

Кора березы является крупнотоннажным отходом фанерных, целлюлозно-бумажных и других деревоперерабатывающих производств. Внешний слой коры – береста – содержит разнообразные биологически активные соединения, основной из которых – бетулин. Существующие и разрабатываемые методы экстракционной переработки бересты ориентированы на выделение бетулина и не обеспечивают комплексной утилизации других ценных компонентов, содержащихся в бересте (например, суберина).

Предложены методы переработки бересты, позволяющие получать наряду с бетулином другие тритерпеновые соединения и востребованные продукты из суберинового компонента бересты (рис. 3).

Для получения бетулина использовали исчерпывающий гидролиз бересты водным или водно-спиртовым раствором NaOH или KOH. При обработке бересты уксусной, пропиононовой, масляной кислотами одновременно с экстракцией бетулина протекают реакции его

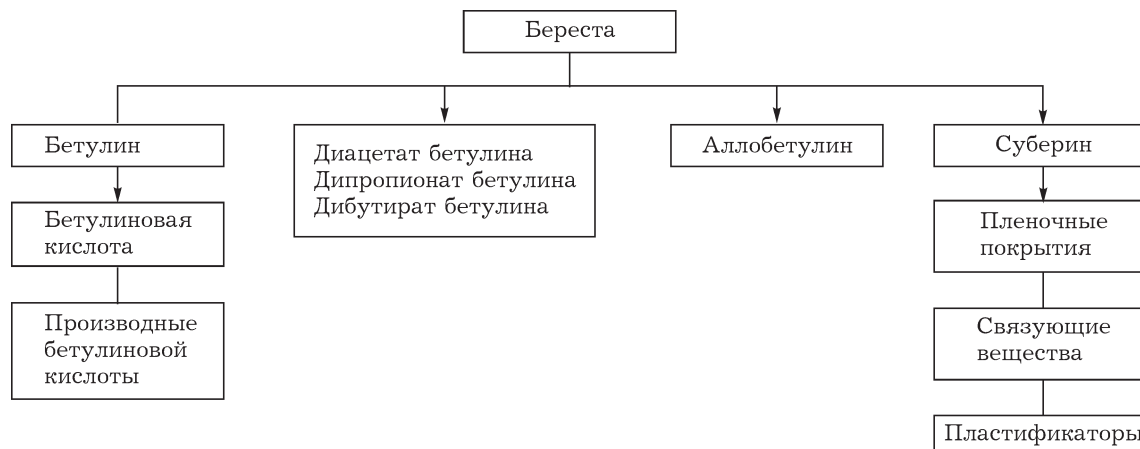


Рис. 3. Химические продукты из бересты коры березы.

ацилирования с получением диацетата, дипропионата и дибутирата бетулина соответственно [12]. Обработка бересты, пропитанной ортофосфорной или серной кислотами, в среде кипящего толуола или ксилола приводит к изомеризации содержащегося в ней бетулина в аллобетулин.

Субериновый компонент бересты, остающийся после извлечения тритерпеновых соединений, предложено использовать после соответствующей обработки для получения пленкообразующих смол, огнезащитных составов, пластификаторов, а также связующих веществ для производства древесных плитных материалов, брикетов и гранул [13, 14].

ВОСТРЕБОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Получение целлюлозы и продуктов на ее основе

Процессы делигнификации древесины экологически чистыми реагентами – молекулярным кислородом или пероксидом водорода – имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными технологиями получения целлюлозы: отсутствие дурнопахнущих серосодержащих газовых выбросов, низкая токсичность сточных вод, повышенная белизна целлюлозы. Последнее позволяет исключить стадию отбеливания целлюлозы вредными соединениями хлора.

Разработан одностадийный каталитический процесс получения высококачественной целлюлозы из различных видов древесины, основанный на окислительной делигнификации лигноцеллюлозного сырья экологически безопасным

реагентом – пероксидом водорода в среде “уксусная кислота – вода – катализатор” [15].

Осуществлен подбор условий делигнификации древесины, обеспечивающих получение с приемлемым выходом (44–48 мас. %) образцов целлюлозы, содержащих менее 1 % остаточного лигнина с применением катализаторов H_2SO_4 (2 мас. %) и TiO_2 (0.5 мас. %).

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – продукт модификации природной целлюлозы путем гидролитической деструкции – находит широкое применение в медицине, фармацевтической, пищевой, химической, косметической и парфюмерной промышленности, в тонкослойной хроматографии, в производстве сорбентов и в других областях [16].

Установлено, что в среде уксусная кислота – пероксид водорода – катализатор наряду с окислительной деструкцией лигнина и гемицеллюлоз происходит гидролиз аморфной части целлюлозы. Это позволило разработать одностадийный процесс получения МКЦ из лигноцеллюлозного сырья. Отметим, что промышленная технология производства МКЦ из древесины включает стадии делигнификации древесины, отбеливания целлюлозного продукта и его мягкого кислотного гидролиза с целью удаления аморфной части целлюлозы. В отличие от промышленной технологии разработанный процесс позволяет получать МКЦ не только из качественного древесного сырья, но и из лигноцеллюлозных отходов (опилок, стружек и т. п.).

Выполненные к настоящему времени исследования закономерностей формирования

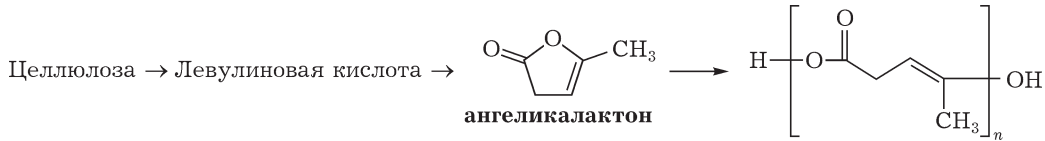


Схема 1.

наночастиц и наноструктур в системах на основе растительных полисахаридов (целлюлоза, производные целлюлозы и др.) показали возможность получения различных функциональных наноматериалов в виде пленок, порошков, аморфных и кристаллических структур. Размеры наночастиц в системах на основе целлюлозы варьируются от 25 до 500 нм.

Разработаны способы получения водных растворов и гелей МКЦ. С этой целью применяются подходы, основанные на использовании $(C_2H_5)_4NOH$ или $(C_4H_9)_4NOH$, а также на быстром замораживании водной суспензии МКЦ и последующем медленном ее оттаивании [17].

Замораживание суспензии при температуре жидкого азота приводит к разупорядочению структуры МКЦ за счет разрушения меж- и внутримолекулярных водородных связей. Это способствует лучшему растворению разрыхленной целлюлозы в водно-щелочных системах. Использование процедуры быстрого замораживания целлюлозного материала с реагентом и варьирование соотношения целлюлозы и концентрации щелочного раствора позволяет приготавливать системы различной вязкости: от студней до гелей и растворов.

Предложен метод получения образцов сульфатированной МКЦ из древесных опилок и соломы, включающий стадии окислительной делигнификации растительного сырья пероксидом водорода и сульфатирования полученной МКЦ хлорсульфоново́й кислотой в среде пиридина [18].

Средняя молекулярная масса образцов сульфатированной МКЦ из опилок осины и пихты составляет около 29 000 при содержании серы 2.3–3.6 %, а сульфатов МКЦ из соломы пшеницы – от 19 600 до 13 000 в диапазоне содержания серы 7.8–9.3 %.

Антикоагулянтная активность сульфатов МКЦ изучена в Гематологическом научном центре РАМН *in vitro* с использованием лиофильно высушенной плазмы крови человека. Установлено, что сульфатированные образцы проявляют значительную антитромбино-

вую и антикоагулянтную активность, которая зависит от содержания серы в образце. Они могут претендовать на статус антикоагулянтного средства для лечения и профилактики тромбозов после успешного прохождения токсикологических и клинических испытаний.

Впервые синтезированы биodeградируемые полимеры α -ангеликалактона – продукта дегидратации левулиновой кислоты (схема 1).

Полимеризацию α -ангеликалактона проводили в тетрагидрофуране при 65–75 °С под действием алкоголятов натрия в присутствии натрий-бензофенона [19]. Молекулярные массы полимеров α -ангеликалактона возрастают при снижении концентрации инициаторов и достигают значения средневесовой молекулярной массы (19 500 у. е.). Установлено, что получаемые полимеры полностью деградируют под действием компостобразующих бактериальных препаратов в течение 1 мес.

Дальнейшее увеличение молекулярной массы полимеров ангеликалактона на порядок достигнуто путем их сополимеризации со стиролом в присутствии катализатора эфира трифторида бора. Полученные полимеры не утилизируются дрожжевыми штаммами, но подвергаются полной деградации в окружающей среде (серая лесная почва сосново-го бора) в течение 140 сут.

Получение сорбентов

Показана возможность использования метода взрывного автогидролиза для получения из различных отходов деревообработки (опилок, окорки и коры осины, коры сосны и березы) сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов. По показателям нефтеемкости и степени отжима нефти полученные древесные сорбенты способны конкурировать с промышленным нефтяным сорбентом из торфа “Пит Сорб”. Предложенный способ получения сорбентов характеризуется малой продолжительностью процесса (60 с) и высоким выходом го-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики нанопористых углеродных материалов, полученных щелочной термоактивацией лигнина

Исходная смесь	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г
Лигнин/КОН, 1 : 1	1370	0.68
То же, 1 : 2	1950	0.85
То же, 1 : 3	2630	1.35
То же, 1 : 4	2520	1.31
Лигнин/NaOH, 1 : 1	960	0.43
То же, 1 : 3	2320	1.39

тового продукта (90–95 %). Отсутствие химических реагентов обеспечивает относительно низкую себестоимость сорбентов и экологическую чистоту их получения.

Разработаны способы получения из березовой коры энтеросорбента, аналогичного по своим свойствам промышленному энтеросорбенту полифепану, и сорбентов для очистки воды от тяжелых металлов и нефтяных загрязнений [20].

Предложено получать нанопористые углеродные материалы путем щелочной термоактивации различных видов растительного сырья [21]. Расплавленные гидроксиды щелочных металлов обеспечивают значительное развитие пористой структуры твердого углеродного сырья. Удельная поверхность, средний размер пор, суммарный объем пор и объем микропор зависят от природы исходного сырья и щелочного гидроксида, а также от таких параметров процесса активации, как отношение сырье/гидроксид, температура и продолжительность обработки.

При щелочной термоактивации лигноцеллюлозных материалов максимальная удельная поверхность активного угля (2050 м²/г) достигается при использовании древесины березы, в то время как удельная поверхность углеродного продукта из древесины осины не превышает 1350 м²/г.

Удельная поверхность образцов нанопористого углерода, полученных щелочной термоактивацией сульфитной целлюлозы, МКЦ и лигнина в расплаве КОН, проходит через максимум с увеличением соотношения КОН/исходное сырье. При этом удельная поверхность углеродных материалов, полученных из целлюлозы, при повышении содержания щелочи в смеси с 50 до 67 мас. % возрастает от 935 до 1170 м²/г. При использовании лиг-

нина максимальной удельной поверхностью (2630 м²/г) обладают активные угли, полученные при соотношении лигнин/КОН, равном 3 (табл. 1).

Повышение содержания щелочи до 80 мас. % приводит к снижению удельной поверхности образцов до 1135 м²/г.

Полученные из растительной биомассы нанопористые углеродные материалы проявляют высокую сорбционную активность в отношении водорода (сорбционная емкость до 3 мас. %), различных органических соединений, а также эффективны в разделении смесей Н₂(Не)–СН₄ (коэффициент разделения 3.6–3.8).

ЖИДКИЕ ТОПЛИВА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

В последние годы в развитых странах мира активно осваиваются различные направления энергетического использования растительной биомассы: производство пеллетированных топлив, древесных брикетов, древесного угля, газообразных топлив, биодизеля, биоэтанола, биобутанола.

Разрабатываемые технологии получения жидких топлив из растительного сырья приведены на рис. 4.

Процессы конверсии различных видов биомассы при повышенных температурах (пиролиз, газификация, терморазложение) используются для получения жидких углеводородов. При умеренных температурах производят спиртовые топлива путем биохимической переработки лигноцеллюлозного сырья и дизельные топлива из растительных масел.

Традиционный метод получения жидких углеводородных топлив из растительной биомассы – высокоскоростной пиролиз. Благода-

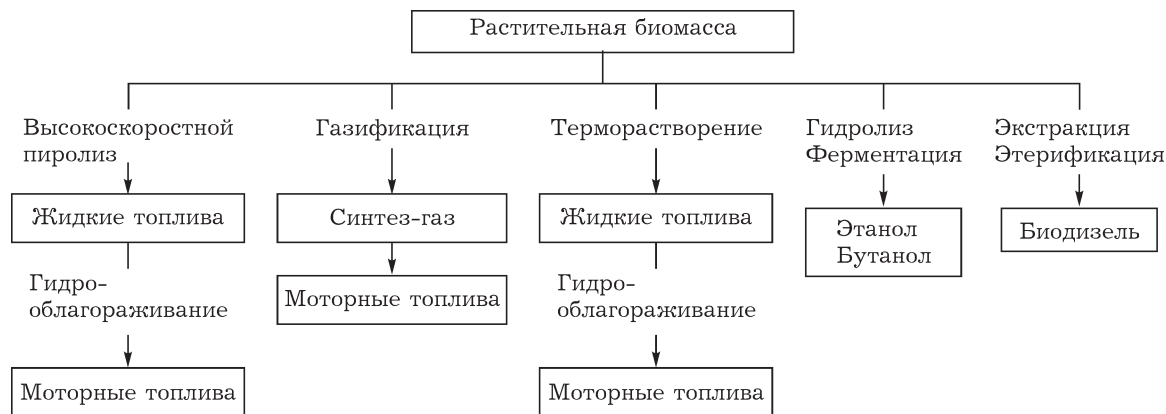


Рис. 4. Процессы переработки растительной биомассы в жидкие топлива.

ря многочисленным усовершенствованиям классических процессов пиролиза биомассы удалось существенно увеличить выход жидких продуктов и снизить потери углерода в составе газообразных и твердых продуктов пиролиза [22].

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 [23, 24].

В большинстве разрабатываемых технологий жидкие продукты пиролиза биомассы используются в качестве котельного топлива. Например, на установках компании Ensyn было переработано 14,7 тыс. т сухой древесины и выработано 11 тыс. т жидких и твердых продуктов, которые использовались как котельное топливо для выработки тепла и электроэнергии.

Показана возможность существенного повышения выхода жидких продуктов при совместном пиролизе и гидропиролизе смесей растительного сырья и отходов синтетических полимеров [25]. Используемый подход также позволяет решить непростую проблему утилизации отходов пластмасс.

Установлено, что пиролиз смесей биомассы с синтетическими полимерами в атмосфере водорода позволяет увеличить выход жидких продуктов и существенно снизить содержание в них олефинов по сравнению с пиро-

лизом в инертной атмосфере. При этом за счет использования железосодержащих катализаторов рудного происхождения удалось существенно увеличить выход дистиллятных продуктов и снизить в 2–3 раза содержание в них олефинов, ухудшающих эксплуатационные характеристики жидкого биотоплива.

Первичные жидкие продукты, получаемые из растительной биомассы, как правило, обладают повышенной вязкостью и коррозионной активностью. Кроме того, они нестабильны при хранении. В этой связи получение из древесной биомассы качественных моторных топлив или их компонентов предполагает использование многостадийных процессов, обеспечивающих 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совершенствование процессов химической переработки растительной биомассы направлено на повышение эффективности использования основных ее компонентов – полиса-

харидов и лигнина, а также на создание новых методов комплексной переработки растительных отходов, представленных лигноцеллюлозными остатками и древесной корой.

Актуальное значение имеет разработка экологически безопасных и экономически приемлемых способов разделения биомассы на целлюлозу и лигнин. К ним относится метод окислительной каталитической делигнификации, позволяющий осуществить сепарацию биомассы на чистую целлюлозу и низкомолекулярный лигнин. В комбинации с методом “взрывного автогидролиза” с его помощью можно получать из растительной биомассы гидролизаты, не содержащие пентозных сахаров, которые ингибируют процессы ферментации (например, глюкозы в этанол).

Разработаны оптимизированные методы каталитического синтеза левулиновой кислоты и ее эфиров из углеводов, ароматических альдегидов и жидких углеводородных смесей из лигнина.

Предложены способы экстрактивной переработки древесной коры, обеспечивающие ее комплексную утилизацию с получением биологически активных веществ и других ценных продуктов, востребованных в медицине, ветеринарии, в фармацевтической, косметической, пищевой промышленности.

Актуальные направления исследований в области утилизации лигноцеллюлозных отходов связаны с разработкой новых способов получения МКЦ и ее сульфатов, проявляющих антитромбиновую и антикоагулянтную активность, а также углеводов субстратов (глюкоза и др.) для ферментативного синтеза биodeградируемых полимеров и жидких биотоплив (спирты, углеводородные смеси).

Важным направлением в переработке лигноцеллюлозных отходов является получение сорбционно-активных материалов (нефтесорбителей, энтеросорбентов, нанопористых углеродных материалов) для использования в охране окружающей среды, в различных технологических процессах, в медицине и ветеринарии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Wood and Agricultural Residues / Ed. E. J. Soltes. Acad. Press, 1983.
- 2 Долгодворова С. Я., Черняева Г. Н. Биологические ресурсы лесов Сибири. Красноярск: Ин-т леса и древесины СО РАН, 1980.
- 3 Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесн. пром-сть, 1989.
- 4 Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Данилов В. Г., Яценкова О. В. // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. № 12. С. 27–30.
- 5 Кузнецов Б. Н., Тарабанько В. Е. // Экология и промышленность России. 2010. Май. С. 52–56.
- 6 Li J., Henziriksson G. // *Biores. Technol.* 2007. Vol. 98. P. 3016.
- 7 Ливитин Б. М. Левулиновая кислота. Свойства, получение, применение. М.: Микробиопром, 1978.
- 8 Тарабанько В. Е., Смирнова М. А., Черняк М. Ю. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 2. С. 5–15.
- 9 Тарабанько В. Е., Коропачинская Н. В., Кудряшев А. В., Кузнецов Б. Н. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. № 2. С. 375–379.
- 10 Береговцова Н. Г., Шарыпов В. И., Кузнецов Б. Н. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2010. № 1. С. 36–44.
- 11 Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Тарабанько В. Е. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2004. Т. XLVIII, № 3. С. 4–20.
- 12 Кузнецова С. А., Кузнецов Б. Н., Скворцова Г. П., Васильева Н. Ю., Скурыдина Е. С., Калачева Г. С. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 3. С. 313–320.
- 13 Судакова И. Г., Кузнецов Б. Н., Гарынцева Н. В. // *Химия раст. сырья.* 2008. № 1. С. 41–44.
- 14 Судакова И. Г., Иванченко Н. М., Кузнецов Б. Н. // *Там же.* № 2. С. 31–34.
- 15 Кузнецов Б. Н., Тарабанько В. Е., Кузнецова С. А. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49, № 4. С. 541–551.
- 16 Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е. // *Химия древесины.* 1979. № 6. С. 6–12.
- 17 Пат. 2281290 РФ, 2006.
- 18 Дрозд Н. Н., Кузнецова С. А., Мифтахова Н. Т., Макаров В. А., Васильева Н. Ю., Левданский А. В., Бутылкина А. И. // *Эксперим. клин. фармакология.* 2010. Т. 73, № 6. С. 5–9.
- 19 Taraban'ko V. E., Kaygorodov K. L., Chernyak M. Yu. // *J. Siberian Fed. Univ. Chem.* 2008. No. 2. P. 118–123.
- 20 Веприкова Е. В., Щипко М. Л., Кузнецова С. А., Ковальчук Н. М., Кузнецов Б. Н. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 3. С. 239–247.
- 21 Пат. 2393111 РФ, 2010.
- 22 Brigwater A. V. *Thermal Biomass Conversion and Utilization – Biomass Information System.* Publ. Europ. Commission. EUR. 16863, 1996.
- 23 Кузнецов Б. Н. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева).* 2003. Т. XLVII, № 6. С. 83–91.
- 24 Kuznetsov B. N., Sharypov V. I., Kuznetsova S. A., Tarabanko V. E., Ivanchenko N. M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. Vol. 34. P.7051–7056.
- 25 Sharypov V. I., Beregovtsova N. G., Kuznetsov B. N., Baryshnikov S. V., Weber J. V. // *J. Siberian Fed. Univ. Chem.* 2008. No. 1. P. 15–23.