

УДК 674.547.262 +66.061

Thermal Conversion of Mechanically Activated Aspen -Wood in Sub- and Supercritical Ethanol Medium

Sergei V. Baryshnikov^a, Victor I. Sharypov^{a*},

Natalia G. Beregovtsova^a, Oksana P. Taran^c,

Vladimir E. Agabekov^d and Boris N. Kuznetsov^{a,b}

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^bSiberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

^cBoreskov Institute of Catalysis SB RAS

5 pr. Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia

*^dInstitute of Chemistry of New Materials NAS of Belarus
36 Fr. Skaryna Str., Minsk, 220141, Republic of Belarus*

Received 17.06.2014, received in revised form 27.07.2014, accepted 19.08.2014

The thermal conversion of mechanically activated aspen-wood was studied in sub- and supercritical ethanol medium at temperatures of 270 and 350 °C. It was found that the temperature and pressure have a significant influence on yield and composition of obtained products. Maximum degrees of wood conversion correspond to pressure 20 MPa and they are equal to 76 and 95 wt. % at process temperatures 270 and 350 °C, respectively.

It was established that all main components of wood are exposed to thermal conversion at 270 °C. At elevated pressure (20 MPa) the hemicelluloses are depolymerised completely, lignin more than on 70 wt. %, cellulose – on 67 wt. %. At the process temperature 350 °C the total conversion of all wood components to gaseous, liquid and solid carbon products takes place. At this temperature the maximum yield of liquid products dissolved in ethanol corresponds to the pressure 20 MPa.

Keywords: aspen-wood, mechanical activation, thermal dissolution, sub- and supercritical ethanol.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: sharypov@icct.ru

Термическое растворение механоактивированной древесины осины в среде до и сверхкритического этанола

**С.В. Барышников^а, В.И. Шарыпов^{а,б}, Н.Г. Береговцова^а,
О.П. Таран^в, В.Е. Агабеков^г, Б.Н. Кузнецов^{а,б}**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

^б *Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

^в *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

^г *Институт химии новых материалов НАН Беларуси
Беларусь, 220141, Минск, ул. Ф. Скорины, 36*

Изучено термическое растворение механоактивированной древесины осины в среде до- и сверхкритического этанола при температурах 270 и 350 °С. Обнаружено, что температура и давление оказывают существенное влияние на выход и состав получаемых продуктов. Максимальные значения конверсии древесины соответствуют давлению 20,0 МПа и составляют 76 и 95 мас.% при температуре процесса 270 и 350 °С соответственно.

Установлено, что при температуре 270 °С конверсии подвергаются все основные компоненты древесины. При повышенном давлении (20,0 МПа) гемицеллюлозы деполимеризуются практически полностью, лигнин более чем на 70 мас.%, а целлюлоза – на 67 мас.%.

При повышении температуры процесса до 350 °С происходит полная конверсия всех структурных компонентов древесины с образованием газообразных, спирторастворимых жидких и твердых углеродных продуктов. При этой температуре максимальный выход жидких продуктов, растворимых в этаноле (91 мас.%), соответствует давлению 20 МПа.

Ключевые слова: древесина осины, механоактивация, термическое растворение, до- и сверхкритический этанол.

Введение

Рост потребления ископаемого углеводородного топлива, снижение его запасов, ощутимые экологические последствия от его использования определяют актуальность разработки и освоения новых технологий получения биотоплив из возобновляемого растительного сырья, в частности из древесины. В целом, на планете синтезируется около 200 млрд т древесной биомассы в год, что значительно превышает суммарную ежегодную мировую добычу нефти, природного газа и угля. Перспективной областью использования древесного сырья является производство синтетических топлив. В странах с большими ресурсами растительной биомассы уже сейчас осуществляется промышленная и опытно-промышленная реализация некоторых

процессов термохимической и микробиологической переработки биомассы в спирты, жидкие и газообразные топлива, при этом трансформации подвергается в основном целлюлозная составляющая древесины [1]. Ряд получаемых жидких продуктов может быть использован непосредственно в качестве жидкого топлива [1, 2].

Одним из перспективных направлений комплексной переработки биомассы древесины признано ее термическое растворение [3]. Эффективность терморазложения значительно возрастает при осуществлении процесса в условиях сверхкритического (флюидного) состояния реакционной среды. Сверхкритические среды (СКС) являются хорошими растворителями, так как одновременно обладают высокой диффузионной способностью и низкой вязкостью. Изменение давления и температуры в критической области может быть использовано для регулирования сольватирующей способности веществ, что важно при химической переработке биополимеров растительного происхождения. В последние годы проведены исследования термического растворения в суб- и сверхкритическом этаноле древесины бука [4, 5], рисовой шелухи в присутствии катализатора HZSM-5 [6, 7], травянистого растения «*Dunaliella tertiolecta*» [8], жома сахарного тростника в температурном интервале 200-450 °С и давлении 2,0-72 МПа [9], водоросли вида «спирулина» в сверхкритическом этаноле при 270 °С [10]. Во всех перечисленных работах отмечается высокий положительный эффект от применения в процессе флюидного состояния реакционной среды.

Полученные жидкие продукты могут использоваться в качестве топлива для получения тепловой энергии, компонентов синтетических моторных масел, для химической переработки в компоненты моторных топлив.

Известно, что интенсивная механическая обработка приводит к разрушению структуры древесины и деструкции ее макромолекул [11]. Ранее нами было показано, что механохимическая активация древесины осины в аппарате АГО-2 сопровождается снижением ее кристаллической упорядоченности и увеличением ее реакционной способности в процессе кислотно-каталитического гидролиза.

В данной работе исследовали процесс термического растворения в среде этанола, находящегося в до- и сверхкритических условиях, древесины осины, подвергнутой механохимической обработке в мельнице-активаторе АГО-2.

Экспериментальная часть

В работе использовали древесину осины, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 46,3 – целлюлозы, 20,4 – лигнина; 24,1 – гемицеллюлоз; 3,6 – водорастворимых веществ, 5,2 – экстрактивных веществ; 0,5 – золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 4 мм и высушивали при 100 °С до влажности менее 1 мас.%, затем обрабатывали в мельнице-активаторе АГО-2 в течение 30 мин при гидромодуле 6 по методике, описанной нами ранее.

Термическое превращение древесины проводили в среде этанола во вращающемся автоклаве ёмкостью 0,25 л. В автоклав помещали 5 г активированной осины, количество загружаемого спирта варьировали от 15 до 70 мл. Сосуд автоклава закрывали, продували аргоном для удаления воздуха и нагревали до 270 или 350 °С. Данные значения температур были выбраны по результатам предварительного исследования древесины осины термогравиметрическим

методом и соответствуют двум максимумам потери масс на дифференциальной кривой ДТГ. Продолжительность эксперимента составляла 60 мин. Рабочее давление в автоклаве варьировали в интервале 4,0-20,0 МПа в зависимости от величины загрузки этанола и температуры процесса.

После окончания эксперимента продукты превращения древесины экстрагировали этанолом. Выход фракции растворимых в этаноле жидких продуктов, кипящей выше 100 °С, определяли по массе экстрактов после их сушки под вакуумом до постоянного веса. Степень конверсии древесины рассчитывали по разности масс загружаемой древесины и образующегося твердого остатка. Выход продуктов, выкипающих до 100 °С, определяли с учетом степени конверсии древесины и суммарного выхода экстрактов, кипящих при температуре выше 180 °С, и выхода газообразных продуктов.

Состав газа определяли с использованием хроматографа ЛХМ-80-1 с детектором-катарометром. В твердых остатках термического превращения образцов древесины осины определяли содержание легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГПС), трудногидролизуемых полисахаридов (ТГПС) и лигнина Класона (в модификации Комарова) по стандартным методикам [12, 13]. Образцы мехактивированной древесины и твердого остатка после терморастворения в этаноле исследовали методом РФА. Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-3М, излучение $\text{CuK}\alpha$ 1,54Å, в диапазоне углов $2\theta = 5-55^\circ$. Обработку профилей дифракционных максимумов проводили с использованием программы «New-Profile». Изменение индекса кристалличности (ИК) рассчитывали по формуле, использованной в работах [14], где индекс кристалличности равен отношению разности расстояний от базовой линии до вершины пика при $2\theta=22,5^\circ$ и $2\theta=19^\circ$ к расстоянию от базовой линии до вершины пика при $2\theta=22,5^\circ$.

Результаты и обсуждение

Было исследовано влияние температуры и давления процесса терморастворения механоактивированной древесины осины в этаноле на выход и состав образующихся продуктов. Установлено, что увеличение давления в автоклаве с 4,0 до 20,8 МПа сопровождается существенным ростом конверсии древесины в жидкие и газообразные продукты при температурах процесса 270 и 350 °С (рис. 1). Дальнейшее увеличение давления мало влияло на степень конверсии древесины. Максимальная степень превращения древесины (95,5 мас.%) была достигнута при температуре процесса 350 °С и давлении 20,8 МПа. Пунктирной чертой на рис. 1 обозначено значение критического давления для этанола.

При температуре процесса 270 °С выход газообразных продуктов, в основном представленных оксидами углерода, не превышал 3 мас.%. В докритических условиях выход продуктов, экстрагируемых этанолом, составил 55,2 мас.%, при этом они более чем на 60 мас.% состоят из фракции, выкипающей до 100 °С. Увеличение давления приводит к росту выхода продуктов, экстрагируемых этанолом до 76,2 мас.% (табл. 1, рис. 2). Одновременно в жидких продуктах существенно возрастает доля фракции, кипящей выше 100 °С.

Исследование химического состава твердого остатка терморастворения древесины показало, что превращению подвергаются все основные компоненты древесины: целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин (табл. 2). Наиболее интенсивной конверсии подвергаются гемицеллюлозы, самым инертным компонентом является целлюлоза. Эти результаты находятся в хорошем со-

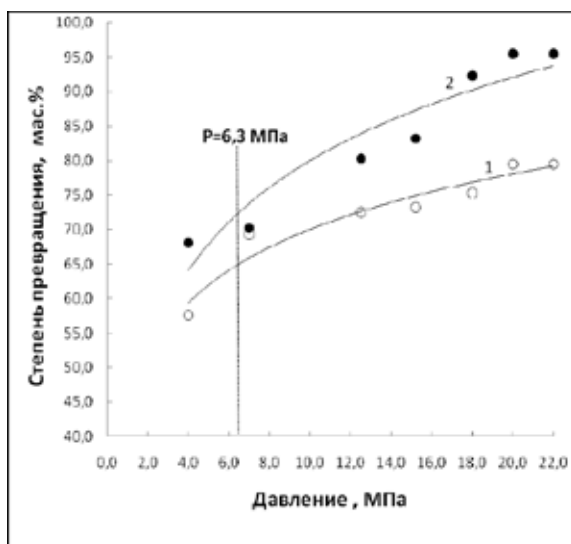


Рис. 1. Влияние давления на степень превращения механоактивированной древесины осины: 1 – температура процесса 270 °С; 2 – 350 °С

Таблица 1. Влияние давления на выход продуктов термического превращения древесины осины в этаноле при 270 °С

Продукты	Давление растворителя, МПа					
	4,0*	7,0	12,5	15,2	18,0	20,8
	Выход, мас.%					
Растворимые в этаноле	55,2	66,5	69,7	70,1	72,6	76,2
Газообразные	2,7	2,8	2,8	2,8	2,4	2,2
Твердый остаток	42,0	30,7	27,5	26,8	25,7	23,5

*Докритическое давление растворителя.

ответствии с данными работы [4], в которой терморастворению подвергалась древесина бука. Увеличение давления в реакционной среде приводит к росту конверсии всех компонентов древесины, при этом степень превращения гемицеллюлоз достигает 100 мас.% уже при давлении 15,2 МПа. При давлении 20,0 МПа лигнин превращается более чем на 70 мас.%, целлюлоза – на 67 мас.%. В результате в твердых остатках увеличивается содержание целлюлозы до 71 мас.%.

Исследование твердых остатков термоконверсии древесины методом РФА показало, что дифрактограммы исследуемых образцов древесины и твердого остатка после терморастворения содержат два пика с максимумами при 2θ , примерно равных $22,5^\circ$ и 16° (рис. 3), которые в соответствии с литературными данными [14] могут быть отнесены соответственно к рефлексам атомов, находящихся в плоскости (002), и наложенных друг на друга рефлексов атомов, находящихся в плоскостях (101) и (10-1) кристаллической решетки целлюлозы.

Ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров областей кристалличности, чаще называемых областями когерентного рассеяния (ОКР). Чем выше размер этих

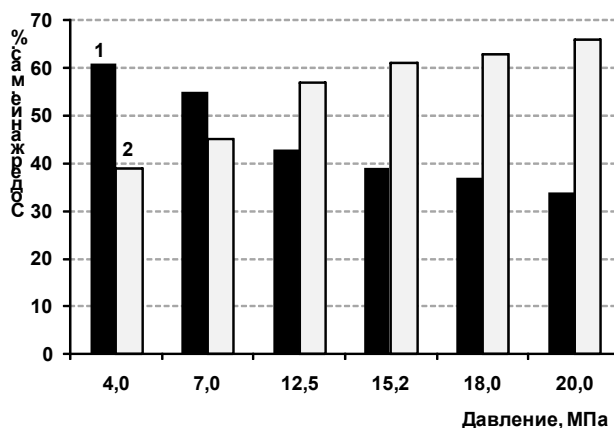


Рис. 2. Влияние давления на состав этанолрастворимой фракции продуктов термической конверсии механоактивированной древесины осины в этаноле при 270 °С: 1 – фракция, выкипающая до 100 °С, 2 – фракция, кипящая выше 100 °С

Таблица 2. Влияние давления на степень конверсии основных компонентов механоактивированной древесины осины при ее терморастворении в этаноле при 270 °С

Компоненты древесины	Рабочее давление, МПа					
	4,0	7,0	12,5	15,2	18,0	20,0
	Конверсия, мас. %					
Целлюлоза	48,0	51,4	61,1	63,3	65,0	67,0
Гемицеллюлозы	88,0	90,1	94,3	100	100	100
Лигнин	25,9	33,8	62,3	65,9	68,3	71,6

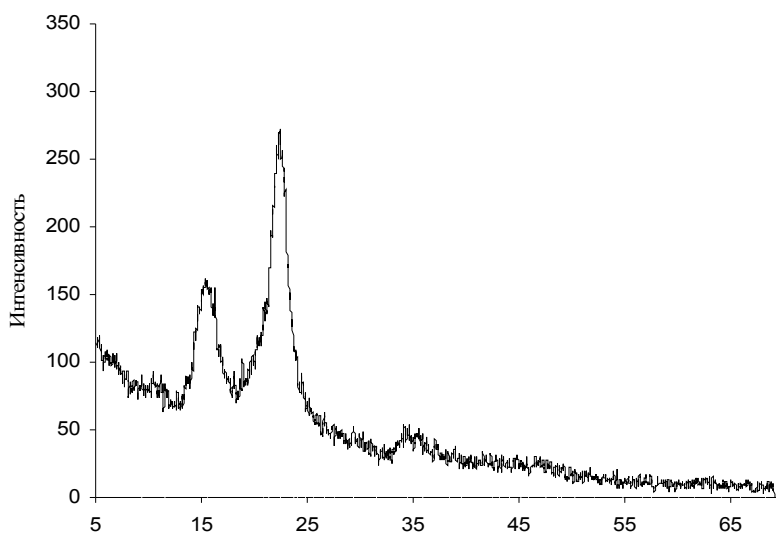


Рис. 3. Профиль дифракционных максимумов твердого остатка, образующегося после термического растворения механоактивированной древесины осины в этаноле при 270 °С, 20,0 МПа

областей, тем уже отражения на рентгенограмме. Количественным показателем может служить отношение интенсивности пика к его полуширине. Твердые остатки терморастворения древесины в этаноле при 270 °С характеризуются более высокими показателями индекса кристалличности и отношения интенсивность / полуширина пика с индексом 002 по сравнению с исходной древесиной (табл. 3). Полученные результаты указывают на то, что в процессе терморастворения в этаноле древесины при 270 °С превращению подвергается аморфная часть целлюлозы.

Повышение температуры терморастворения механоактивированной древесины в этаноле до 350 °С приводит к увеличению выхода газообразных продуктов, появлению в их составе углеводородных газов C1–C3 и снижению выхода фракции этанолрастворимых продуктов, кипящих выше 100 °С, по сравнению с процессом термического растворения при 270 °С (табл. 4, 5). Повышение давления в автоклаве сопровождается снижением выхода газов, при этом наиболее значительно снижается выход CO₂ и метана. Выход этанолрастворимых продуктов увеличивается почти в два раза в основном за счет роста выхода фракции, выкипающей до 100 °С.

Твердые остатки термического превращения образцов древесины осины при 350 °С состоят из золы и кокса. Полученные результаты показывают, что при этой температуре, вероятно, протекают два конкурирующих процесса: практически полная деструкция структурных компонентов древесного вещества с образованием продуктов растворимых в этаноле

Таблица 3. Параметры надмолекулярной структуры образцов древесины и твердого остатка ее термического растворения в этаноле при 270 °С и давлении 20,0 МПа, рассчитанные из спектров РФА

Образец	Индекс кристалличности	Отношение интенсивность / полуширина пика с индексом 002	Положение максимума пика с индексом 002, 2θ
Исходная древесина осины	0,50	128	22,6
Древесина осины после механохимической обработки	0,37	73	22,3
Твердый остаток термопревращения механообработанной древесины	0,68	136	22,3

Таблица 4. Влияние давления на выход продуктов термического превращения механоактивированной древесины осины в этаноле при 350 °С

Продукты	Давление растворителя, МПа					
	4,0*	7,0	12,5	15,2	18,0	20,0
	Выход, мас.%					
Этанолрастворимые:						
Фракция 1, выкипающая до 100 °С	35,2	37,3	50,3	52,9	60,9	62,3
Фракция 2, кипящая выше 100 °С	11,6	12,5	13,8	20,6	25,2	28,7
Газообразные	21,3	20,4	16,2	9,7	6,21	4,1
Твердый остаток	31,9	29,5	19,7	16,8	7,7	4,5

*Докритическое давление растворителя.

Таблица 5. Влияние давления на выход газообразных продуктов термического превращения древесины осины в этаноле при 350 °С*

Рабочее давление в реакторе, МПа	Выход газообразных продуктов, мас.%					
	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Сумма C ₃ H ₈ и C ₃ H ₆
4,0	2,07	12,21	2,94	1,90	1,10	1,08
5,0	1,85	12,19	2,67	1,89	1,20	1,02
7,0	1,72	11,71	2,52	1,72	1,12	1,01
12,5	1,44	8,24	1,97	1,53	0,92	1,03
18,0	0,92	2,43	0,35	0,79	0,77	0,95
20,0	0,65	1,47	0,19	0,55	0,53	0,71

* В пересчете на массу древесины.

и их вторичное превращение в кокс. Повышение давления в реакционной среде, а значит, и плотности паров этанола, по-видимому, увеличивает растворимость образующихся продуктов в флюиде и тем самым предотвращает их взаимодействие друг с другом с образованием твердого остатка.

Выводы

Установлено, что в процессе термического растворения механоактивированной древесины осины в этаноле в до- и сверхкритических условиях температура и давление оказывают существенное влияние на выход и состав продуктов. Максимальные значения конверсии древесины получены при давлении 20,0 МПа и составляют 76 и 95 мас.% при температуре процесса 270 и 350 °С соответственно.

Уже при температуре 270 °С значительной конверсии подвергаются все основные компоненты древесины: целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. При повышении давления гемицеллюлозы превращаются полностью, лигнин – более чем на 71 мас.%. Наиболее инертным компонентом является целлюлоза, степень ее конверсии составила 67 мас.%.

При температуре процесса 350 °С происходит полное превращение всех структурных компонентов древесины с образованием газообразных, жидких продуктов и кокса. Повышение давления до 20 МПа приводит к увеличению выхода, продуктов растворимых в этаноле, до 91 мас.% за счет снижения выхода газообразных продуктов и коксового остатка.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований НАН Беларуси и СО РАН (проект 24) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Химические аспекты энергетики» (проект 3.8).

Список литературы

1. Nelson V. Introduction to Renewable Energy. CRC Press, 2011. P. 384
2. Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Яруллин Р.С., Смирнов М.Н., Борисов А.А. Современная энергетика // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEЕ. 2007. № 11. С. 31-75.

3. Liu Z. , Zhang F. S. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuel and chemical feedstocks // *Energy Conversion and Management*. 2008. V. 49. P. 3498–3504.
4. Yamazaki J. , Minami E. , Saka Sh. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols // *J Wood Sci*. 2006. № 52. P. 527–532.
5. Akalina M. K. , Karagöz S. , Akyüz M. Supercritical ethanol extraction of bio-oils from German beech wood: Design of experiments // *Department Industrial Crops and Products* 2013. V. 49. P. 720– 729.
6. Peng J. , Chen P. , Lou H. , Zheng X. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and supercritical ethanol // *Bioresource Technology*. 2009. V. 100. P. 3415–3418.
7. Huang H. , Yuan X. , Zeng G. , Liu Y. , Li H. , Yin J. , Wang X. Thermochemical liquefaction of rice husk for bio-oil production with sub- and supercritical ethanol as solvent // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. V. 102. P. 60–67.
8. Chen Y. , Wu Y. L. , Zhang P. L. , Hua D. R. , Yang M. D. , Li C. , Chen Z. , Liu J. Direct liquefaction of *Dunaliella tertiolecta* for bio-oil in sub/supercritical ethanol–water // *Bioresource Technology*. 2012. V. 124. P. 190–198.
9. Chumpoo J. , Prasassarakich P. Bio-oil from hydro-liquefaction of bagasse in supercritical ethanol // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 2071–2077.
10. Huang H. J. , Yuan X. Z. , Zeng G. M. , Wang J. Y. , Li H. , Zhou C. F. , Pei X. K. , You Q. , Cheng L. Thermochemical liquefaction characteristics of microalgae in sub- and supercritical ethanol // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. P. 147–153.
11. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М. : Химия, 1978. 383 с.
12. Шарков В. И. , Куйбина Н. И. , Соловьева Ю. П. Количественный химический анализ растительного сырья. М. : Химия, 1968. 60 с.
13. Оболенская А. В. , Ельницкая З. П. , Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М. : Экология, 1991. 320 с.
14. Иоелович М. Я. , Тупурейне А. Д. , Веверис Г. П. Изучение кристаллической структуры целлюлозы в растительных материалах // *Химия древесины*. 1989. № 5. С. 3–6.