

УДК 630*863

Интегрированная каталитическая переработка древесины осины в жидкие и твердые биотоплива

**Б.Н. Кузнецов^{а,б}, Н.В. Чесноков^{а,б*},
Н.В. Гарынцева^а, О.В. Яценкова^а**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24*

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

Received 07.08.2013, received in revised form 30.08.2013, accepted 02.09.2013

Приведены результаты исследования интегрированного процесса переработки древесины осины, включающего каталитические стадии фракционирования биомассы на целлюлозу и низкомолекулярный лигнин (НМЛ), гидролиза целлюлозы в глюкозу для ферментации в биоэтанол, конверсию НМЛ в среде этанола в жидкие углеводороды и его использование в качестве связующего для получения твердого биотоплива. Рассмотрены примеры использования катализаторов в процессах окислительного фракционирования древесины, гидролиза целлюлозы и термической конверсии лигнина в жидкие углеводороды. Применение низкомолекулярного лигнина в качестве связующего позволяет повысить качество твердого биотоплива.

Ключевые слова: древесина осины, фракционирование, целлюлоза, лигнин, гидролиз, термоконверсия, катализаторы, интегрированный процесс, биотоплива, жидкие, твердые.

Введение

В настоящее время в развитых странах мира разрабатываются эффективные технологии получения жидких топлив (преимущественно биоэтанола) из непищевой лигноцеллюлозной биомассы: древесных, сельскохозяйственных и бытовых отходов [1, 2].

Лигноцеллюлозная биомасса состоит из следующих основных компонентов: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина [3]. Целлюлоза является линейным полимером, построенным из звеньев О-глюкозы, и значительная ее часть имеет упорядоченную (кристаллическую) структуру.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: cnv@ksc.krasn.ru

Гемицеллюлозы представляют собой разветвленные полимеры с более короткой, чем целлюлоза, цепью и состоят из C_5 (ксилоза, арабиноза и др.) и C_6 (глюкоза, манноза и др.) звеньев. Лигнин – это нерегулярный полимер ароматической природы, построенный из фенилпропановых единиц с различной степенью метоксилирования ароматического кольца. Указанные типы растительных полимеров сложным образом структурированы в растительных клетках и довольно устойчивы к воздействию химических реагентов и ферментов. В этой связи в традиционных процессах получения целлюлозы и биоспиртов применяются химически агрессивные и экологически опасные реагенты, повышенные температуры и давления, что увеличивает себестоимость и снижает конкурентоспособность биотоплив.

Для активации лигноцеллюлозной биомассы с целью интенсификации процессов ее химической и ферментативной переработки применяются разнообразные методы: мехактивация, взрывной автогидролиз, СВЧ и гидроакустические, криогенные, химическая обработка и др. [4].

Актуальные направления исследований в создании нового поколения процессов получения химических продуктов и биотоплив из лигноцеллюлозной биомассы связаны с использованием эффективных и доступных катализаторов, ускоряющих химические превращения полисахаридов и лигнина [5–7]. Традиционными катализаторами кислотных превращений биомассы являются коррозионно-активные и экологически опасные минеральные кислоты. Проблемы их использования также связаны с протеканием побочных реакций и трудностями выделения целевых продуктов и катализатора из реакционной среды. Использование твердых кислотных катализаторов вместо растворов кислот позволяет решить задачу отделения продуктов и катализатора, а также обеспечить экологическую безопасность процесса.

В последние годы интенсифицируются исследования по подбору твердых кислотных и бифункциональных катализаторов, способных осуществлять гидролиз целлюлозы в глюкозу и конверсию лигнина в высокооктановые компоненты моторных топлив [6–8].

Выполняются исследования отдельных стадий интегрированных процессов получения жидких биотоплив, в частности, основанного на предварительной каталитической сепарации лигноцеллюлозного сырья на целлюлозу и низкомолекулярный лигнин (НМЛ) и их последующей переработке с получением двух видов жидких биотоплив – углеводородных смесей и биоспиртов.

Дальнейшее совершенствование интегрированного процесса переработки лигноцеллюлозного сырья в биоэтанол и высокооктановые компоненты моторных топлив требует подбора более эффективных, чем существующие, катализаторов окислительного фракционирования биомассы, кислотной деполимеризации целлюлозы и терморастворения лигнина в спиртах.

В настоящей статье рассмотрены результаты исследований интегрированного процесса переработки биомассы древесины осины, включающего каталитические стадии разделения сырья на целлюлозу и низкомолекулярный лигнин, гидролиза целлюлозы в глюкозу для ферментации в биоэтанол, конверсию лигнина в среде этанола в жидкие углеводороды и использование лигнина в качестве связующего для получения твердого биотоплива.

Интеграция перечисленных методов переработки лигноцеллюлозной биомассы позволит обеспечить получение в едином технологическом цикле биоэтанола, жидких углеводородов и твердого биотоплива при снижении их себестоимости и энергетических затрат.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали древесину осины обыкновенной (*Populus tremula*) средней стволовой части, заготовленной в окрестностях г. Красноярска. Химический состав осины (% от массы абс. сух. древесины): целлюлоза 47,3, лигнин 22,9, гемицеллюлозы 24,5, неорганические вещества 0,5. Для исследования отбирали фракцию с размером частиц $< 2,5$ мм.

Фракционирование древесины на целлюлозу и лигнин

Каталитическое фракционирование древесины проводили в стеклянном реакторе объемом 0,5 л, снабженном мешалкой, термометром и обратным холодильником.

Использовали воздушно-сухие опилки древесины весом 10,50 г. Гидромодуль процесса фракционирования (соотношение твердая фаза / раствор) составлял 15, объем рабочего раствора 150 мл.

Раствор для фракционирования древесных опилок готовили из смеси уксусной кислоты, пероксида водорода и воды. Приготовленный раствор переливали в стеклянный реактор, добавляли порошок катализатора TiO_2 (1 % масс.) и перемешивали для образования суспензии. В колбу с реакционным раствором вносили навеску опилок древесины.

Реакционную колбу помещали в жидкостный термостат и включали механическую мешалку на скорость вращения 700 об/мин. Температуру водяной бани поддерживали на уровне 100 °С. При этой температуре по истечении 240 мин (4 ч) проведения процесса фракционирования происходит практически полное удаление лигнина из исходных древесных опилок в раствор. С целью отделения полученной целлюлозы от лигнинсодержащего варочного раствора проводили фильтрование на воронке Бюхнера, объемом 0,5 л и колбе Бунзена, объемом 1 л. Для создания вакуума в колбе Бунзена использовали лабораторный водоструйный насос Шота.

Целлюлозу, оставшуюся на воронке Бюхнера после отделения варочного раствора, промывали, отжимали на фильтре и подсушивали сначала на воздухе в течение 12 ч, затем в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 103 ± 2 °С. Целлюлоза после высушивания и измельчения представляет собой белый порошок.

Отработанный варочный раствор подвергали концентрированию путем отгонки уксусной кислоты при температуре 40 °С и давлении 190–200 мм.рт.ст. После отгонки уксусной кислоты и охлаждения в отгонной колбе остаётся кубовый остаток – темно-коричневая густая жидкость, состоящая из лигнина, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ.

Из кубового остатка разбавлением водой осаждали лигнин, который отфильтровывали под вакуумом на воронке Бюхнера, промывали и высушивали сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 103 ± 2 °С. Полученные образцы лигнинов представляют собой порошки коричневого цвета.

Используемый в качестве катализатора диоксид титана имеет следующий фазовый состав: рутил – 97 %, анатаз – 3 %. Удельная поверхность образца TiO_2 , определенная методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К (БЭТ), составляет 0,3 м²/г. Средний размер частиц 10 мкм.

Определение содержания целлюлозы азотно-спиртовым методом

Для анализа готовили азотно-спиртовую смесь, состоящую из одного объема концентрированной азотной кислоты и четырех объемов 95 %-ного этанола.

Навеску воздушно-сухих опилок массой около 1 г, взятых из средней пробы, взвешивали, помещали в колбу с обратным холодильником вместимостью 250 см³, добавляли 25 см³ азотно-спиртовой смеси и кипятили на водяной бане 1 ч.

Целлюлозу отфильтровывали на высушенном до постоянной массы пористом фильтре, применяя отсос, промывали 10 см³ свежей азотно-спиртовой смеси, а затем горячей водой. Фильтр с целлюлозой сушили в сушильном шкафу при температуре (103±2) °С до постоянной массы и взвешивали.

Массовую долю «сырой» целлюлозы, % к абсолютно сухой древесине, рассчитывали по формуле

$$C = \frac{m_1 - m}{g} \times 100.$$

где m_1 – масса фильтра с целлюлозой, г;

m – масса пустого фильтра, г;

g – масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Определение содержания лигнина

Перед проведением анализа проводили обессмоливание древесных опилок (в соответствии со стандартным методом (ANSI/ASTM D 1105) путем обработки в аппарате Сокслета спирто-голуольной (1:2) смесью в течение 4 ч, а затем 95 %-ным этанолом в течение 4 ч и промывали горячей водой

Навеску воздушно-сухих обессмоленных опилок массой около 1 г помещали в колбу вместимостью 50 см³ с притертой пробой. К навеске добавляли 15 см³ 72 %-ной H₂SO₄ (плотностью 1,64 г/см³) и выдерживали в термостате при температуре 24-25 °С в течение 2,5 ч при периодическом помешивании. Затем смесь лигнина с кислотой переносили в колбу вместимостью 500 см³ и кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Лигнин отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, высушенном до постоянной массы, и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Фильтр с лигнином сушили в сушильном шкафу при температуре (103±2) °С до постоянной массы и взвешивали.

Массовую долю лигнина, % к абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесине, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m_1 - m}{g} Kэ \times 100$$

где m_1 – масса фильтра с лигнином, г;

m – масса пустого фильтра, г;

g – масса абсолютно сухой навески обессмоленной древесины, г;

$Kэ$ – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

Кислотный гидролиз целлюлозы

Высушенную целлюлозу перед гидролизом подвергали механоактивации на шаровой мельнице «КМ-1» в течение 24 ч.

Навеску целлюлозы в количестве 0,45 г и катализатор помещали во фторопластовую пробирку. Гидролиз целлюлозы осуществляли при температурах 150–160 °С в течение 3 ч во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат. По истечении заданного времени реактор охлаждали и негидролизованную целлюлозу отфильтровывали на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом, промывали водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103 °С. Конверсию целлюлозы определяли весовым методом с точностью $\pm 2-3$ %.

Анализ гидролизата осуществлялся с использованием специализированного комплекса на основе ВЭЖХ «Милихром А-02» (ЗАО «Институт хроматографии «Эконова») со спектрофотометрическим детектором УФ-диапазона.

Градуировочные зависимости получали с использованием метода абсолютной градуировки (или метода внешнего стандарта). Для градуировки готовили градуировочные растворы индивидуальных сахаров в дистиллированной воде. С использованием стандартного программного обеспечения «Милихрома А-02» устанавливали следующие параметры анализа, определенные ранее как оптимальные: изокритический режим; подвижная фаза: А – деионизированная вода, Б – ацетонитрил, элюент: 75 % Б; скорость потока 100 мкл/мин; дозируемый объем вводимого раствора исследуемого вещества – 2 мкл; температура колонки 35 °С; детектирование спектрофотометрическое, длина волны 190 нм; время регистрации хроматограмм 10 мин.

Время удерживания в выбранных условиях составляло для глюкозы 5,97 мин.

Построение градуировочных кривых осуществлялось в автоматическом режиме с использованием стандартного программного обеспечения хроматографа.

Получение твердого биотоплива с использованием лигнина в качестве связующего

Поступающие на брикетирование исходные древесные отходы с влажностью 45–60 % подвергали предварительной сушке в сушильном шкафу СНОЛ–3,5 при температуре 105 ± 2 °С до остаточной влажности 14–16 %.

Измельчение высушенных до влажности 14–16 % древесных отходов производили до класса крупности 0–2,5 мм на роторной мельнице РМ 120. После измельчения древесная масса фракционировалась на ситах. Для проведения процесса брикетирования древесной массы с применением в качестве связующего низкомолекулярного лигнина использовали фракцию измельченных древесных отходов крупностью $< 2,5$ мм.

Низкомолекулярный лигнин, полученный в процессе каталитического фракционирования растительной биомассы и используемый в качестве связующего компонента при брикетировании древесных опилок, получали сушкой исходного лигнина с влажностью 65–70 % в сушильном шкафу с принудительной вентиляцией на противнях при температуре 75–80 °С до влажности 10–12 %. Высушенный лигнин подвергали измельчению до крупности 0–0,63 мм.

Древесные топливные материалы получали механическим смешением лигнина с влажностью 10–12 % мас. и древесного наполнителя (опилки фракционного состава $< 2,5$ мм с влажностью 8–12 % мас.), взятых в соотношении 10–60 : 40–90, с последующим прессованием на

гидравлическом прессе МС-500 при температуре 150 °С, удельном давлении 7–16 МПа и изотермической выдержке под давлением в течение 1 мин.

Полученные образцы древесных топливных материалов оценивали на водопоглощение и прочность при статическом изгибе по ГОСТ 10632–2007.

Получение жидких углеводов из лигнина

Термическое растворение лигнина в этаноле в присутствии твердых катализаторов проводили во вращающемся автоклаве при температурах 300–400 °С. В сосуд автоклава помещали смесь – 12 г лигнина и 0,3 г выбранного образца катализатора, добавляли 30 мл этанола. Автоклавы герметизировали с целью удаления воздуха продувкой через запорную арматуру пятикратного объема аргона. Автоклавы помещали в печь, включали вращение и нагревали со скоростью 10 °С/мин до требуемой температуры, выдерживая при этой температуре 1 ч. В этих условиях давление в автоклаве составляет 13–15 МПа. Автоклавы охлаждали до комнатной температуры, извлекали из печи, через запорную арматуру собирали газообразные продукты в газометр. После этого автоклав открывали и количественно извлекали конденсированные продукты вымыванием этанол-бензольной смесью (1:1).

Конденсированные продукты фильтровали с использованием фильтров «синяя» лента под вакуумом на воронке Бюхнера, остаток на фильтре экстрагировали этанол-бензольной смесью в аппаратах Сокслета до полного обесцвечивания экстрагентов (\approx по 3-3,5 ч). От этанольного экстракта в мягких условиях (без кипения) отгоняли растворитель. По весу экстракта определяли выход (мас. %) продуктов, растворимых в этаноле (масел) по формуле

$$\alpha_1 = \frac{m_3}{m_0 - \left(\frac{m_0 A_0}{100}\right)} 100,$$

где m_0 – суммарная масса всех навесок лигнина, взятых для приготовления экспериментальных образцов жидкого биотоплива, г; m_3 – масса экстракта, г; A_0 – зольность исходного лигнина.

После экстракции остаток на фильтре высушивали в сушильном шкафу до постоянного веса, определяли его массу и рассчитывали общую степень конверсии образцов лигнина, взятых для приготовления жидкого биотоплива, в газообразные и жидкие продукты (X) в мас. % по формуле

$$X = 1 - \frac{\left(m_{TO} \left(1 - \frac{A_{TO}}{100}\right)\right)}{m_0 \left(1 - \frac{A_0}{100}\right)} 100,$$

где m_0 – суммарная масса всех навесок лигнина, взятых для приготовления экспериментальных образцов жидкого биотоплива, г; m_{TO} – масса твердого остатка, г; A_0 – зольность исходного лигнина; A_{TO} – зольность твердого остатка после экстракции этанолно-бензольной смесью.

Содержание элементов С, Н, N, S, О в массовых % в экспериментальных образцах жидких биотоплив определяли с использованием автоматического анализатора Flash EATM-1112, Thermo Quest.

Определение вещественного состава жидких биотоплив, полученных в процессе термического превращения лигнина в этаноле, проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad.

Для разделения продуктов использовали капиллярную колонку HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм. Масс-спектры индивидуальных веществ записывали при регистрации полного ионного тока. Идентификацию веществ осуществляли с использованием библиотеки, входящей в программное обеспечение прибора, а также баз данных NIST и AIST.

Результаты и обсуждение

Выполнено исследование отдельных стадий интегрированного каталитического процесса получения жидких и твердых биотоплив, основанного на предварительном окислительном фракционировании биомассы древесины осины на целлюлозу и низкомолекулярный лигнин (рис. 1).

Далее целлюлоза подвергается кислотно-каталитическому гидролизу до глюкозы, которая ферментируется в биоэтанол. Кислотно-каталитической конверсией низкомолекулярного лигнина (НМЛ) в среде этанола получают жидкие углеводородные смеси. Альтернативное направление утилизации НМЛ – это применение в качестве связующего при получении твердого пеллетированного или брикетированного биотоплива.

Окислительное каталитическое фракционирование древесины осины

Ранее была показана возможность эффективного разделения древесины лиственных и хвойных пород на целлюлозу и низкомолекулярный лигнин в среде пероксид водорода–уксусная кислота–вода в присутствии сернокислотного катализатора и твердых катализаторов TiO_2 и H_2MoO_4 при температурах 120–130 °C [9–11].

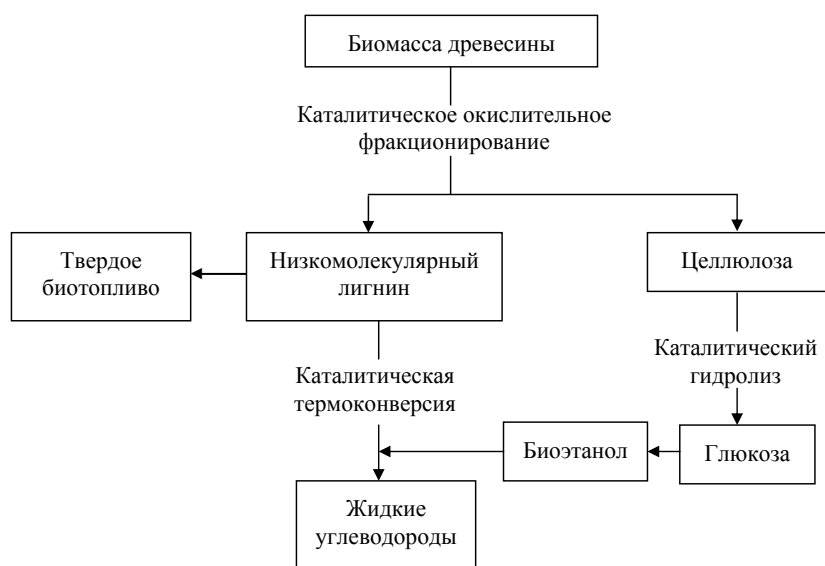


Рис. 1. Схема интегрированной каталитической переработки биомассы древесины осины в биотоплива

В данной работе достигнуто снижение температуры процесса окислительной делигнификации до 90–100 °С за счет интенсификации процессов диффузии в результате интенсивного перемешивания реакционной смеси. При указанных температурах процесс фракционирования древесины осуществляется при атмосферном давлении.

Изучено влияние условий процесса каталитического фракционирования древесины осины (температура, состав реакционной смеси, отношение жидкой и твердой фаз (гидромуль), продолжительность) на выход и состав целлюлозного продукта. Установлено, что наиболее полное удаление лигнина из древесины происходит при температуре 100 °С в течение 4 ч. При этом получен с выходом около 50 % мас. целлюлозный продукт, содержащий 91 % мас. целлюлозы и 0,6 % мас. остаточного лигнина.

Значительное влияние на содержание лигнина в целлюлозном продукте оказывает начальная концентрация пероксида водорода в реакционной среде (рис. 2). Низкая начальная концентрация пероксида водорода (2 % мас.) не позволяет получить целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина.

Увеличение концентрации H_2O_2 до 4 % мас. приводит к резкому снижению содержания остаточного лигнина в волокнистом продукте – до 0,6 % мас. Использование растворов с содержанием 5–6 % мас. пероксида водорода позволяет получить целлюлозу с содержанием остаточного лигнина 0,4 и 0,2 % мас. соответственно.

Достаточно высокая степень делигнификации достигается уже при содержании уксусной кислоты 15 % мас. После 4 ч делигнификации количество остаточного лигнина в целлюлозном продукте составляет 3,1 % мас. Увеличение концентрации уксусной кислоты до 25 % мас. приводит к снижению содержания лигнина в целлюлозном продукте до 0,6 % мас. Дальнейшее увеличение содержания уксусной кислоты в растворе до 30 и 40 % мас. слабо уменьшает массовую долю остаточного лигнина в продукте (до 0,45 и 0,40 % мас. соответственно).

Гидромуль процесса также является важным параметром, позволяющим регулировать выход и состав целлюлозного продукта. При гидромульях 10 и 15 образуется цел-

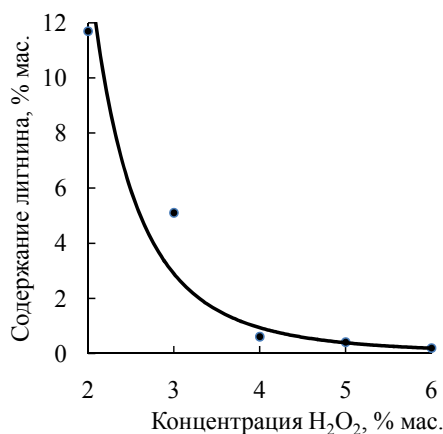


Рис. 2. Влияние концентрации пероксида водорода в составе реакционной смеси на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, полученном делигнификацией древесины осины при температуре 100 °С, концентрации CH_3COOH – 25 % мас., H_2SO_4 – 2 % мас., гидромулье 10; продолжительности 4 ч

люлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина 0,6 и 0,5 % мас. соответственно.

Уменьшение величины гидромодуля до 5 увеличивает выход целлюлозного продукта до 79,8 % мас., но снижает его качество. Вероятно, что высокое содержание лигнина в целлюлозном продукте (11,7 % мас.) является следствием затруднения диффузии окисляющего реагента в межклеточное пространство и отвода продуктов окисления лигнина в раствор.

В результате выполненного исследования установлено, что оптимальные условия фракционирования, при которых образуется целлюлозный продукт с выходом 50,2 % мас., содержащий 91,1 % мас. целлюлозы и 0,6 % мас. остаточного лигнина, следующие: концентрации пероксида водорода 4 % мас., уксусной кислоты 25 % мас., H_2SO_4 2 % мас., гидромодуль 10, температура 100 °С, продолжительность 4 ч.

Эффективное разделение древесины на полисахариды и лигнин также достигается путем ее окисления пероксидом водорода в среде уксусная кислота–вода в присутствии суспендированного катализатора TiO_2 . Варьирование температуры, концентрации пероксида водорода, уксусной кислоты, гидромодуля и продолжительности процесса позволяет регулировать выход и состав получаемой целлюлозы и низкомолекулярного лигнина. В оптимальных условиях каталитического окисления древесины может быть получена целлюлоза, содержащая менее 1 % мас. остаточного лигнина.

Каталитический гидролиз целлюлозы

Наиболее отработанная технология получения жидких спиртовых топлив из целлюлозы основана на ее кислотном-каталитическом гидролизе разбавленными минеральными кислотами в глюкозу и ферментации последней в биоспирты (этанол, бутанол) [12]. Хотя процессы гидролиза концентрированными минеральными кислотами дают более высокий выход глюкозы по сравнению с разбавленными, для них трудно обеспечить рецикл кислоты. Поэтому существующие промышленные технологии получения глюкозосодержащих гидролизатов базируются на высокотемпературном гидролизе лигноцеллюлозного сырья разбавленной серной кислотой. Эти гидролизаты загрязнены множеством побочных продуктов деструкции лигнина и гемицеллюлоз, поэтому они требуют тщательной очистки перед использованием в процессе ферментации в спирты.

Использование предварительной сепарации лигноцеллюлозного сырья на целлюлозу и лигнин позволяет получать качественные гидролизаты, не содержащие примесей (например C_5 -сахаров), которые ингибируют ферментативный синтез биоэтанола. Удаление из древесины гемицеллюлоз, из которых образуются C_5 -сахара, достигается на стадиях предгидролиза, взрывного автогидролиза, каталитического окисления пероксидом водорода, что в результате позволяет повысить выход этанола из лигноцеллюлозного сырья.

Традиционные процессы гидролиза лигноцеллюлозной биомассы преимущественно базируются на использовании экологически опасных коррозионно-активных растворимых каталитических систем. В последние годы интенсифицируются исследования по подбору твердых кислотных и бифункциональных катализаторов, способных осуществлять гидролиз целлюлозы в глюкозу [8, 13, 14]. С этой целью перспективно применение наноструктурированных катализаторов на основе углеродных, оксидных и углеродминеральных пористых материалов [15].

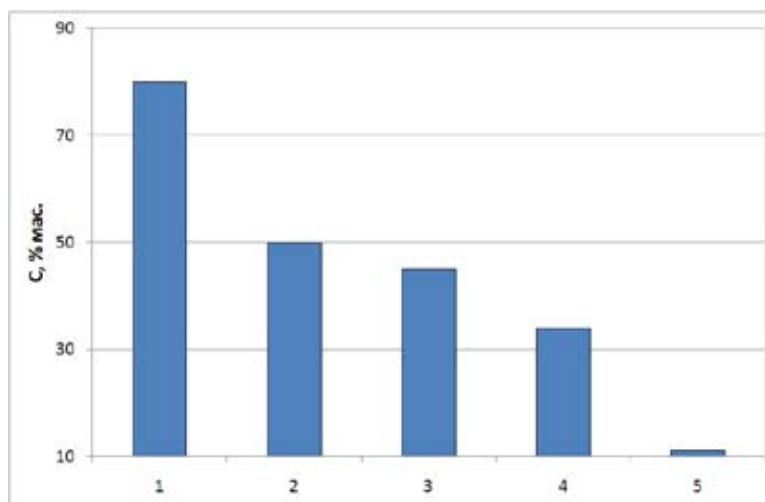


Рис. 3. Конверсия МКЦ (Vivapur® Type 101) при температуре 150 °С, содержании целлюлозы в воде 40 г/л, отношении масса целлюлозы – масса катализатора 1:1, продолжительности гидролиза 12 ч: 1 – меркаптомодифицированный SBA-15, 2 – сибунит, обработанный H₂SO₄, 3 – сибунит, обработанный K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄, 4 – ТРГ, обработанный H₂SO₄, 5 – без катализатора

Изучено влияние природы твердого кислотного катализатора (модифицированные SBA-15, сибунит, терморасширенный графит – ТРГ) на гидролиз размолотой в шаровой мельнице МКЦ Vivapur® Type 101 в водной среде при температуре 150 °С (рис. 3).

Максимальная конверсия целлюлозы (около 80 % вес.) достигается при гидролизе с меркаптомодифицированным катализатором SBA-15 в течение 12 ч. В присутствии кислотномодифицированных катализаторов сибунита и ТРГ конверсия целлюлозы за аналогичное время достигла 45 % вес. и 34 % вес. соответственно (рис. 3). В отсутствие катализатора гидролиз целлюлозы в данных условиях практически не происходит. Снижение содержания МКЦ в водной суспензии приводит к увеличению степени ее гидролиза в присутствии всех изученных катализаторов.

Жидкие и твердые биотоплива из лигнина

К настоящему времени предложены различные способы получения жидких углеводородов из лигнина [15], однако выбор оптимальной технологии осложнен тем, что выход и состав жидких продуктов зависят от способа выделения лигнина из лигноцеллюлозного сырья. Кроме того, жидкие продукты из лигнина представлены большим многообразием кислородсодержащих соединений, включая фенолы и органические кислоты, что требует их дальнейшей гидропереработки для применения в качестве углеводородных топлив.

Свойства сверхкритических жидкостей открывают широкие возможности для их использования в процессах ожижения лигнина и получения на его основе прекурсоров моторных топлив. Деполимеризацию лигнина в органических растворителях обычно проводят при температуре 200-350 °С и повышенном давлении. Очень часто для этих процессов используют низшие спирты этанол и метанол, поскольку их значения критического давления и температуры относительно невысоки.

Показано, что в процессе термического растворения образцов лигнина в среде этанола и изопропанола при 400 °С метод выделения лигнина оказывает существенное влияние на его реакционную способность [16]. В составе продуктов термического превращения щелочного лигнина в этаноле при 400 °С без катализатора обнаружено более 70 индивидуальных соединений.

Жидкие продукты некаталитического процесса термоконверсии лигнина в этаноле более чем на 72 % состоят из фенолов. Высокое содержание этилзамещенных фенолов (52 % от общего количества фенолов) и сложных эфиров позволяет предположить, что они образуются в процессе алкилирования этанолом лигнина и продуктов его деполимеризации.

Использование сульфатированных катализаторов на основе ZrO_2 приводит к существенному изменению состава образующихся жидких продуктов [17]. При температуре 400 °С содержание фенолов снижается в три раза в присутствии сульфатированного катализатора $ZrO_2-Al_2O_3$ и в 4,6 раза – при использовании сульфатированного ZrO_2 . При этом увеличивается выход алифатических спиртов, преимущественно бутанолов. Их содержание достигает 18,9 % в случае применения сульфатированного $ZrO_2-Al_2O_3$ и 8,9 % для сульфатированного ZrO_2 . Резко увеличивается содержание 1,1-диэтоксиэтана, который является перспективной топливной присадкой.

Превращение отходов древесины в топливные пеллеты и брикеты с насыпной плотностью более 0,8 т/м³ и низшей теплотой сгорания более 18 МДж/кг дает транспортабельное топливо [18–19].

Используемые в настоящее время технологии прессования древесных отходов имеют ряд недостатков: низкую влагостойкость твердых топлив и зависимость их прочностных и эксплуатационных характеристик от вида используемого сырья.

Низкомолекулярные лигнины, образующиеся при каталитической окислительной делигнификации растительного сырья, благодаря своей низкой молекулярной массе и наличию большого количества кислородсодержащих групп проявляют высокую связующую активность в процессах прессования древесных отходов [20].

Метод получения твердых биотоплив, основанный на применении в качестве связующего низкомолекулярного лигнина, имеет следующие преимущества по сравнению с традиционными технологиями: повышается прочность твердого биотоплива, а также увеличивается его влагостойкость. В частности, при использовании в качестве связующего низкомолекулярных лигнинов каталитической делигнификации древесины были получены древесные брикеты с прочностью 28 МПа на основе лигнина пихты и 21 МПа – с лигнином осины [20]. При этом водопоглощение брикетов составляет 18 и 15 % соответственно для лигнинов пихты и осины.

Заключение

Изучен интегрированный процесс получения жидких и твердых биотоплив, основанный на предварительной сепарации лигноцеллюлозного сырья на целлюлозу и лигнин методом каталитического окисления. Путем кислотного-каталитического гидролиза целлюлозы и последующей ферментации глюкозы получают биоэтанол, а термоконверсией лигнина в среде этанола в присутствии твердых кислотных катализаторов – жидкие углеводороды. Лигнин также пред-

лагается использовать в качестве связующего материала при получении высококачественного твердого биотоплива.

Для разделения лигноцеллюлозной биомассы на целлюлозу и лигнин используется каталитическое окислительное фракционирование пероксидом водорода в присутствии растворенного сернокислотного катализатора и твердого катализатора TiO_2 , что позволяет обеспечить эффективное выделение чистой целлюлозы и низкомолекулярного лигнина в мягких условиях и без использования экологически опасных серо- и хлорсодержащих реагентов.

При получении биоэтанола применяются методы кислотно-каталитического гидролиза целлюлозного продукта в глюкозу и ее последующей ферментации. При этом достигается повышение качества гидролизатов и выход биоэтанола по сравнению с традиционным гидролизом лигноцеллюлозной биомассы без предварительного отделения лигнина.

Твердое биотопливо из древесных отходов получается с использованием связующего на основе низкомолекулярного лигнина, что позволяет обеспечить его утилизацию и повысить качество твердого биотоплива по сравнению с традиционными пеллетами и брикетами.

Для получения жидкого углеводородного топлива используется каталитическая конверсия лигнина в среде этанола при повышенной температуре и давлении в присутствии твердых кислотных катализаторов, что позволяет снизить содержание в топливе фенольных продуктов и повысить содержание высокооктановых присадок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-93117-НЦНИЛ_а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 14.516.11.0071).

Список литературы

1. Introduction to Chemicals from biomass, Eds. J.H. Clark, F.E.I. Deswarte. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2008.
2. Nelson V. Introduction to Renewable Energy. London, New York: CRC Press, 2011.
3. Fengel D., Wegener G., Wood: Chemistry, Ultrastructure Reaction. Berlin: Walter de Gruyter, 1984.
4. Ramos L.P. // Quim Nova. 2003. V. 26. P. 863.
5. Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 4.
6. Gallezot P. // Catalysis today. 2007. V. 121. P. 76.
7. Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P.83.
8. Rinaldi R. and Schuth F. // Energy & Environ. Sci. 2009. V. 2. P. 610.
9. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Кузнецова С.А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 54.
10. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 94. P. 311; 2009. V. 97. P. 295.
11. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2011 V. 104. P. 337.
12. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-ть, 1989. 496 с.

13. Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 82.
14. Shiju N.R., Gulianti V.V. // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 356. P. 1.
15. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongorius A.L., Weekhuysen B.M. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 3552.
16. Шарыпов В.И., Гришечко Л.И., Тарасова Л.С., Барышников С.В., Селзард А., Кузнецов Б.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2011. Т.4. № 3. С. 221.
17. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Таран О.П., Лавренов А.В., Гришечко Л.И., Агабеков В.Е., Кузнецов Б.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2012. Т.5. N.3. С. 251.
18. Сальников А.Л. Производство пеллет как перспективное направление биоэкономики России // Естественные науки. 2011. №3. С. 84.
19. Суровцева Л.С., Старкова А.В. // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2011. №6. С. 76.
20. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Королькова И.В. // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 55.

Integrated Catalytic Processing of Aspen Wood into Liquid and Solid Biofuels

**Boris N. Kuznetsov^{a,b}, Nikolai V. Chesnokov^{a,b},
Natalia V. Garyntseva^a and Olga V. Yatsenkova^a**

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

^b *Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Results of the study of integrated catalytic processing of aspen-wood are presented. The studied process includes the stages of biomass catalytic fractionation on cellulose and low molecular mass lignin (LMML), hydrolysis cellulose into glucose for fermentation to bioethanol, conversion of LMML in ethanol medium into liquid hydrocarbons and its using as a binder for obtaining solid biofuel. Some examples of catalysts application in the processes of oxidative fractionation of wood, hydrolysis cellulose and thermal conversion of lignin into liquid hydrocarbons are considered. Application of LMML as a binder material improves the quality of solid biofuel.

Keywords: aspen wood, fractionation, cellulose, lignin, hydrolysis, thermal conversion, catalysts, integrated process, biofuels, liquid, solid.
