

Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород

Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова, В. Е. Тарабанько

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

СВЕТЛАНА АЛЕКСЕЕВНА КУЗНЕЦОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, доцент кафедры органической химии Красноярского государственного университета. Область научных интересов: химия древесины, органический катализ.

ВАЛЕРИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ ТАРАБАНЫКО — доктор химических наук, заведующий лабораторией Института химии и химической технологии СО РАН. Область научных интересов: химия и технология древесины, гомогенный катализ.

660049 Красноярск, ул. К.Маркса, д. 42, Институт химии и химической технологии СО РАН, тел./факс (3912)27-38-31, E-mail bnk@icct.ru

Введение

Уникальная особенность растительной биомассы состоит в том, что это возобновляемый источник органического сырья, роль которого постоянно возрастает по мере истощения запасов ископаемых топлив. В составе хвойной и лиственной древесины преобладают целлюлоза и лигнин [1]. Целлюлоза состоит из углеводных фрагментов, а лигнин — из ароматических, поэтому из этих двух видов биополимеров получают различные по химическому составу продукты.

В России сосредоточено около 23% лесов планеты, около 40% которых находится в Сибири и половина из них в Красноярском крае [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 пр.).

В российском лесопромышленном комплексе древесная биомасса используется весьма нерационально. На 1 м³ вывезенной из леса древесины приходится до 500 кг отходов биомассы в виде пней, ветвей, древесной зелени, некондиционной древесины. Далее древесное сырье теряется при лесопилении, деревообработке, при химической переработке. Наиболее трудно утилизируемые отходы об-

разуются при химической переработке древесины, значительную их часть составляют технические лигнины.

Промышленность химической переработки древесины представлена целлюлозно-бумажными, гидролизными и лесохимическими предприятиями. Ассортимент продукции этих производств приведен на рис. 1. Посредством делигнификации древесины производят целлюлозу, из которой затем получают производные целлюлозы, химические волокна, бумагу [3]. Процессы гидролиза дают глюкозу и ксилозу, которые затем перерабатываются в этанол, ксилит, фурфурол и его производные, органические кислоты [4]. Технологии экстракции используются для получения дубителей, эфирных масел, биологически активных и пищевых веществ. Термохимическими процессами (пиролиз, га-

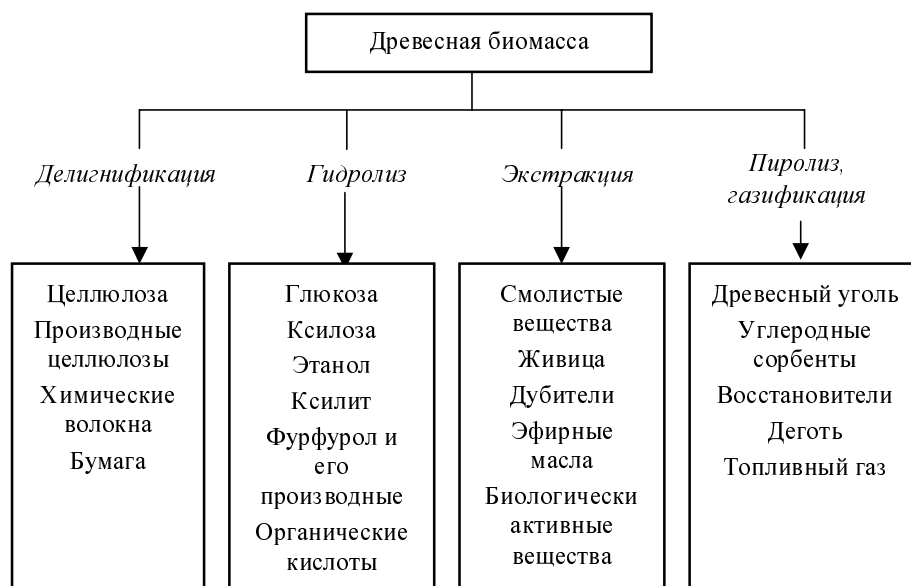


Рис. 1. Промышленные процессы переработки древесного сырья и получаемые продукты

зификация) производят древесный уголь, восстановители, углеродные сорбенты, деготь, топливный газ.

Традиционные промышленные технологии глубокой переработки древесины малопродуктивны, ориентированы на получение ограниченного ассортимента продуктов и наносят ущерб окружающей среде. Для того, чтобы повысить экономическую эффективность и экологическую чистоту промышленных процессов переработки древесины совершенствуются методы окислительно-восстановительной и кислотно-основной трансформации углеводов и лигнина древесины. С целью утилизации отходов переработки древесного сырья разрабатываются методы комплексного использования всех основных компонентов древесной биомассы.

В настоящем обзоре рассмотрены новые подходы к разработке методов получения ценных химических продуктов из древесины и коры типичных представителей сибирских пород деревьев — березы, осины, лиственницы и пихты. Возможности новых методов переработки древесного сырья наряду с литературными данными иллюстрируют результаты работ, выполненных с участием авторов в отделе химии природного органического сырья Института химии и химической технологии СО РАН совместно с исследовательской кафедрой органической химии и технологии органического синтеза Красноярского государственного университета.

Химические продукты из древесных углеводов

Древесина различных пород содержит 40—50% (масс.) целлюлозы и до 15—30% (масс.) гемицеллюлоз. Целлюлоза представляет собой линейный полисахарид, построенный из звеньев $C_6H_{10}O_5$. Гемицеллюлозы являются разветвленными полисахаридами, в основном состоящими из звеньев $C_5H_8O_4$ с более короткими, чем у целлюлозы, цепями.

Традиционные процессы гидролизной промышленности дают ограниченный ассортимент продуктов на основе древесных углеводов — *D*-глюкозу, *D*-ксилозу, фурфурол. Процесс гидролиза является каталитическим по своей природе. В зависимости от скорости кислотного гидролиза полисахариды древесины подразделяют на легко- и трудногидролизуемые. К легкогидролизуемым относятся полисахариды, способные гидролизаться разбавленными минеральными кислотами (гемицеллюлозы, аморфная целлюлоза). Трудногидролизуемые полисахариды — это кристаллическая целлюлоза и целлюлозаны (гемицеллюлозы, закристаллизованные совместно с целлюлозой). Они способны гидролизаться концентрированными минеральными кислотами при комнатной температуре. В разбавленных минеральных кислотах гидролиз трудногидролизуемых полисахаридов протекает только при повышенной температуре (160—190 °С).

В промышленности гидролиз древесного сырья обычно осуществляется разбавленной серной кислотой (0,4—0,7%) при температуре 180—190 °С и давлении 0,6—1,5 МПа [4]. Выход сахаров при этом составляет 40—50% от исходного сырья.

Минеральная кислота взаимодействует с углеводной составляющей лигноцеллюлозного сырья с образованием оксониевых соединений, последующая дест-

рукция которых приводит к образованию сахаров с низкой молекулярной массой.

В целом, процесс кислотного гидролиза включает следующие стадии [5]:



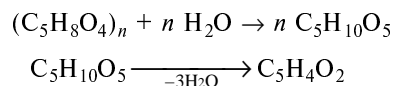
Скорость кислотного гидролиза гемицеллюлоз — полисахаридов, состоящих из пентозных и гексозных звеньев, зависит от их строения. Так, арабинофуранозиды в составе арабиногалактана гидролизуются по гликозидной связи быстрее, чем пиранозиды. Гликозидные связи фрагментов уроновых кислот, наоборот, обладают повышенной устойчивостью к гидролизу. Галактозиды расщепляются по гликозидной связи легче глюкозидов и маннозидов.

Важная задача — разработка экономически приемлемых способов получения пищевой глюкозы из древесного сырья. Традиционные процессы гидролиза древесных полисахаридов разбавленной серной кислотой не позволяют достичь качества гидролизатов, необходимого для получения пищевой кристаллической глюкозы [6]. Существенное улучшение качества гидролизата достигается применением четырехступенчатого гидролиза сырья 2,5% раствором серной кислоты [7]. Для повышения эффективности процесса гидролиза древесных полисахаридов, разработаны методы, которые включают использование ионизирующей радиации [8], механохимическое воздействие [9], электрогидроудар в суспензиях древесного сырья [10], взрывной автогидролиз древесины [11].

Каталитическим гидрированием в щелочной среде глюкозу превращают в сорбит, который используется в диетических продуктах и как исходное вещество для синтеза аскорбиновой кислоты (витамина С). Высокий выход сорбита достигнут в процессе гидрирования C_6 -сахаров на рутениевом катализаторе при температуре 165 °С [12].

Поскольку лиственные породы деревьев характеризуются повышенным содержанием гемицеллюлоз и их промышленные гидролизаты могут содержать до 45% пентоз от общего количества сахаров, на их основе организовано получение фурфурола и ксилозы. Фурфурол образуется из пентозанов и полиуронидов, содержание которых в некоторых видах лиственной древесины (например березы) может составлять до 30%.

Превращение пентозанов в фурфурол включают стадии гидролиза пентозанов до пентоз и дегидратации пентоз до фурфурола:



Теоретические и технологические аспекты катализа в производстве фурфурола из растительного сырья рассмотрены в монографии [13].

Фурфурол применяется в нефтепереработке для экстракционной очистки масляных фракций от примесей олефинов и ароматических соединений, для разделения фракций растительных жиров — триглицеридов, а также для выделения бутадиена из бутановых фракций. Взаимодействием фурфурола с фенолом получают фенолфурфурольные смолы. Традиционным и основным направлением переработки фурфурола является его гидрирование в фурфуриловый спирт и синтез из него различных термостойких смол. Фурфу-

риловый спирт, как и фурфурол, применяется в качестве смачивателя абразивных порошков при производстве абразивных кругов. Тетрагидрофурфуриловый спирт применяют для производства пластификаторов типа тетрагидрофурфурилолеата, а также в качестве растворителя эфиров целлюлозы и других полимеров.

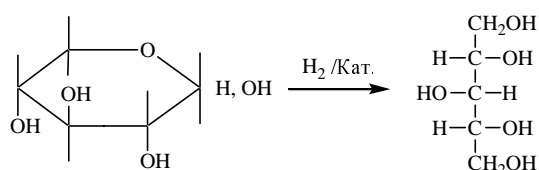
Декарбонилирование фурфуrolа с последующим гидрированием дает тетрагидрофуран — хорошо известный растворитель. Более глубокие процессы переработки позволяют получать через сивлан (метилфурфан) ацетопропиловый спирт, используемый для синтеза витамина В₁. Гидролиз тетрагидрофурана дает 1,4-бутандиол — сырье для синтеза современных полимеров типа лайкры и спандекса. Из 1,4-бутандиола могут быть получены такие востребованные мономеры как адипонитрил и гексаметилендиамин. Сложные эфиры фуран-2-карбоновой кислоты применяют в качестве ароматизаторов с запахом карамели, зелени, грибов.

Возрастающий интерес к химии фурановых соединений обусловлен широкой перспективой использования возобновляемого растительного сырья, взамен нефтяного, для синтеза химических продуктов и в том числе таких полимерных материалов, как полиэфир, полиамиды и полиуретаны. Фурфурол и 5-гидрокси-симетилфурфурол, которые можно получать соответственно дегидратацией *D*-ксилозы и кислотно-каталитическим превращением сахарозы, — наиболее подходящие мономеры для синтеза указанных полимеров.

В то время как промышленное производство фурфуrolа составляет около 200 тыс. т в год, технология получения 5-гидрокси-симетилфурфуrolа (5-ГМФ) отработывается на пилотном уровне. Выход 5-ГМФ в значительной степени зависит от кислотных свойств катализатора. Предложены методы синтеза 5-ГМФ из фруктозы и сахарозы с использованием в качестве катализаторов минеральных кислот и ионообменных смол, причем наиболее высокий выход 5-ГМФ (70%) получен на ионообменных смолах в среде диметилсульфоксида [14].

В качестве эффективных катализаторов получения 5-ГМФ предложено использовать *H*-замещенные цеолиты [15]. Максимальная селективность по 5-ГМФ наблюдалась в случае *H*-морденита при температуре 165 °С в среде воды и метилизобутилкетона, взятых в соотношении 1 : 5. Наиболее высокой активностью в указанных условиях реакции обладают *H*-У фожаситы и *H*-мордениты при соотношении Si/Al равном 15 : 11.

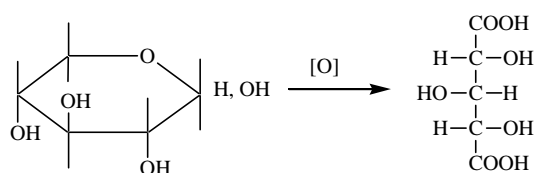
Ценным продуктом, получаемым каталитическим гидрированием ксилозы, является пятиатомный спирт ксилит:



Процесс гидрирования ксилозы обычно протекает в присутствии никелевых катализаторов при температуре 115–120 °С.

Мировое производство ксилита растет с расширением масштабов его использования. Причем примерно 80% от его мирового производства осуществляется компанией «Культор Ксирофин» (Финляндия) из древесины березы. Области применения ксилита — это преимущественно пищевая и фармацевтическая промышленность. Помимо этого, ксилит используют как заменитель глицерина в промышленном органическом синтезе, а также для получения пластмасс. На основе эфиров ксилита и фталевой кислоты получен новый вид искусственных смол — ксифтан. Путем гидрирования ксилита при температуре выше 180 °С получают глицерин, этиленгликоль и пропиленгликоль.

Перспективным направлением использования ксилозы является синтез тригидроксиглутаровой кислоты путем окисления ксилозы:

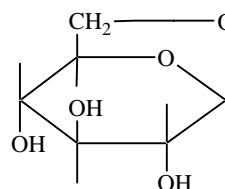


Тригидроксиглутаровая кислота является заменителем лимонной кислоты. Она применяется в медицине и в качестве комплексообразователя в производстве редких металлов.

Важное направление в совершенствовании технологии гидролиза древесины — каталитический крекинг древесины водяным паром, который является экологически чистым реагентом. При гидролизе перегретым паром достигается быстрый равномерный прогрев сырья и снижается вклад побочных реакций, имеющих место в растворах. Производительность процесса гидролиза возрастает с увеличением температуры и уменьшением времени контакта сырья с паром.

При гидролизе лигноцеллюлозного сырья образуется смесь глюкозы и ее олигомеров, содержащих от 2 до 6 глюкозных звеньев. Глюкоза представляет собой ключевое соединение, на основе которого может быть получен широкий ассортимент важных продуктов. Схема получения разнообразных химических веществ в результате гидролиза целлюлозной составляющей древесины водяным паром по технологии «Convertech System» [16] приведена на рис. 2.

При термической деполимеризации целлюлозы, наряду с другими продуктами, образуется левоглюкозан (1,6-ангидро-β-*D*-глюкопираноза) [17]:



Высокий выход левоглюкозана достигнут при высокоскоростном нагреве древесины до 360–400 °С в потоке перегретого водяного пара и диоксида углерода. При использовании обработанной разбавленным раствором серной кислоты древесины хвойных или

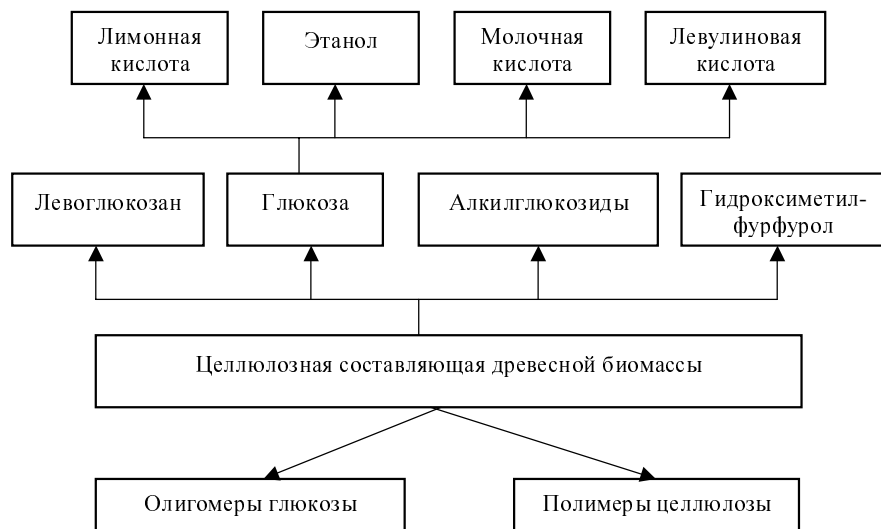
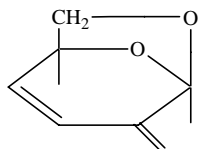


Рис. 2. Химические продукты, получаемые из целлюлозной составляющей растительной биомассы по технологии «Convertch System»

лиственных пород выход левоглюкозана достигает 30–50% в расчете на целлюлозу древесины при продолжительности термической обработки сырья несколько секунд [18]. Причем максимальный выход левоглюкозана (50%) наблюдается в случае твердых пород деревьев, в частности, из прегидролизованной древесины березы. Полученный на пилотной установке технический левоглюкозан имеет чистоту 91–92%, а после очистки 95–96% [19].

Благодаря наличию 1,6-ангидро-цикла, способного легко расщепляться, а также трех гидроксильных групп, левоглюкозан можно применять для синтеза разнообразных низкомолекулярных соединений, реакционноспособных олигомеров и полимерных продуктов (полиэфиров, полиуретанов).

Состав продуктов превращения растительных углеводов в среде водяного пара можно регулировать применением различных катализаторов и условий осуществления процесса. При обработке водяным паром при 250–300 °С в проточном реакторе в присутствии катализаторов образуется заметное количество левоглюкозена [20, 21]:



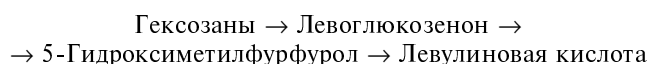
Наиболее активным катализатором является $Al_2(SO_4)_3$, в присутствии которого выход левоглюкозена при 300 °С достигает 4,6% от массы абсолютно сухой древесины [22]. Пиролиз целлюлозы в присутствии кислот дает 2–5% левоглюкозена. При термической обработке целлюлозы в смеси с соевым маслом (отношение 1 : 3) при 300 °С за короткое время можно получить глюкозенон с выходом более 10% [23]. Термолиз глюкозы в присутствии фосфорной кислоты при 350 °С позволяет достичь выхода левоглюкозена свыше 20% [24].

Проведено систематическое исследование влияния катализаторов (H_2SO_4 , сульфатов кобальта, железа и

алюминия) на процесс парокрекинга древесины осины в интервале температур 150–450 °С в проточных и автоклавных условиях [20–21]. Показана возможность регулирования глубины превращения древесины и состава образующихся продуктов путем применения различных катализаторов и вариаций условий процесса. С использованием методов ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии (ХМС), ЯМР 1H и ^{13}C идентифицирован состав продуктов парового крекинга древесины. Установлено, что основными жидкими продуктами термокаталитического расщепления древесины в проточных условиях являются метанол, изопропанол, фурфурол, уксусная кислота, левоглюкозенон, оксиметилфурфурол, моно- и олигосахариды. В автоклавных условиях образуется левулиновая кислота, в продуктах реакции левоглюкозена и гидроксиметилфурфуrol отсутствуют.

Левоглюкозенон является весьма реакционноспособным соединением и легко превращается в 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновую кислоту и их производные [25].

Сопоставление состава продуктов термокаталитического расщепления древесины в проточных и автоклавных условиях, а также образующихся в результате химических превращений левоглюкозена, свидетельствует о том, что левулиновая кислота образуется из гексозансодержащего сырья по следующей схеме [26]:



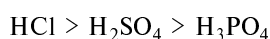
Левулиновая кислота и ее производные применяются в пищевой, фармацевтической, косметической отраслях, они могут использоваться для синтеза гербицидов и пестицидов, стимуляторов роста растений, антиоксидантов и эпоксидных смол [27].

Максимальный выход левулиновой кислоты из древесины (около 24%) был получен в присутствии H_2SO_4 [5% (масс.)] при температуре 220 °С и продолжительности процесса около 2 ч. Для различных пород древесины (осина, сосна, пихта, береза) выход левулиновой кислоты изменяется незначительно, однако он заметно возрастает при использовании в качестве сырья целлюлозы. При изучении закономерностей получения левулиновой кислоты из целлюлозы установлено, что ее выход определяется температурой и продолжительностью процесса, природой используемого катализатора [28–30]. Так, в присутствии серной кислоты максимальный выход левулиновой кислоты из целлюлозы составляет около 35–40% (масс.) при температуре процесса 240 °С.

Кислотный гидролиз углеводов в левулиновую кислоту, также как и целлюлозы в глюкозу, можно проводить концентрированными или разбавленными растворами минеральных кислот при низких (~100 °С) и высоких (>160 °С) температурах, соответственно

[31]. Оба подхода имеют свои достоинства и недостатки. Гидролиз древесной целлюлозы разбавленными кислотами освоен в промышленном масштабе и не требует больших расходов кислоты. Тем не менее низкотемпературный гидролиз целлюлозы концентрированными кислотами имеет определенные достоинства: более высокие выходы глюкозы, а также возможность проведения процесса при атмосферном давлении.

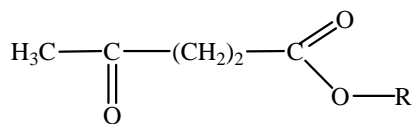
Изучены процессы низкотемпературного гидролиза углеводов (фруктозы, глюкозы, сахарозы), пихтовой и осиновой древесины, а также целлюлозы [32]. Установлено, что моносахариды и дисахариды превращаются в левулиновую кислоту с достаточно высокими скоростями и выходом. Неорганические кислоты — катализаторы конверсии углеводов в левулиновую кислоту, можно расположить по активности в следующей ряд:



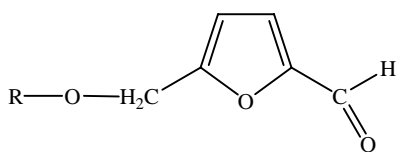
Для эффективной экстракции левулиновой кислоты и других гидрофильных продуктов превращения углеводов необходимо использовать полярные экстрагенты, например бутанол. Однако алифатические спирты — наиболее эффективные экстрагенты — смешиваются с достаточно концентрированными растворами кислот с образованием истинных растворов, что делает невозможным их использование для экстракции продуктов.

Предложена каталитическая система на основе растворов сульфата натрия и серной кислоты, не обладающая этим недостатком [33]. Сульфат натрия, как высаливающий агент, препятствует гомогенизации системы вода—бутанол. Это дает возможность с помощью экстракции извлекать целевые продукты из реакционной массы, полученной при гидролизе углеводов в концентрированных водных растворах сульфата натрия и серной кислоты. При этом решается проблема регенерации катализатора — концентрированного раствора H_2SO_4 .

В присутствии данного катализатора изучен гидролиз сахарозы в двухфазной системе вода—бутанол [34, 35]. При этом удается вывести продукты реакции из водной фазы, где могут происходить более глубокие гидролитические превращения сахарозы. Несмотря на наличие водной фазы, в качестве основных продуктов образуются эфиры левулиновой кислоты (1) и простые эфиры гидроксиметилфурфура (2) с хорошими выходами [(вплоть до 60—70% (масс.))]:



(1)



(2)

Алкилирование левулиновой кислоты и гидроксиметилфурфура в изученных условиях протекает настолько быстро, что они в присутствии бутанола прак-

тически не регистрируются. Простые эфиры гидроксиметилфурфура (2), которые в литературе практически не описаны, были идентифицированы методами ЯМР ^1H и ^{13}C , а также хромато-масс-спектрометрически.

Использование в качестве экстрагентов изоамилового, изобутилового, амилового и октилового спиртов также позволяет получать производные левулиновой кислоты и 5-гидроксиметилфурфура, но с меньшими выходами.

Был изучен состав и выход продуктов конверсии сахарозы проточным методом. При этом через водный раствор, содержащий катализатор и углевод, пропускали поток бутанола, быстро удалявший образующиеся продукты из реактора [36]. В проточных условиях 5-бутоксиметилфурфура является основным продуктом, причем суммарные выходы эфиров и 5-ГМФ достигают 0,40 моль в расчете на 1 моль углевода. Зависимость выхода продуктов от скорости потока экстрагента имеет экстремальный характер. Проведенный анализ кинетических данных показал, что поток экстрагента, наряду с целевыми продуктами, вероятно, удаляет из реактора неидентифицированные интермедиаты превращения сахарозы. Последнее обуславливает снижение выхода целевых продуктов процесса в проточном реакторе по сравнению со статическим [34].

Изучаются процессы синтеза из левулиновой кислоты биологически активных соединений и других важных продуктов органической химии. В частности, разрабатываются многостадийные процессы конверсии левулиновой кислоты в мегилтетрагидрофуран — высокооктановую добавку к моторным топливам — и в δ -аминолевулиновую кислоту, используемую для получения пестицидов и гербицидов [37].

Микрористаллическая целлюлоза (МКЦ) продукт модификации природной целлюлозы путем гидролитической деструкции находит широкое применение в медицине, фармацевтической, пищевой, химической, косметической и парфюмерной промышленности, в том числе для тонкослойной хроматографии, в производстве сорбентов и других областях [38].

Природная целлюлоза состоит, в основном, из дефектных кристаллов, связанных друг с другом с помощью аморфных прослоек. После удаления при гидролизе аморфной части, оставшаяся кристаллическая часть при механических и ультразвуковых воздействиях в гидроксилсодержащих средах распадается на частицы с узким распределением по размерам, сохраняющие исходную кристалличность. Степень кристалличности МКЦ после гидролиза не достигает 100% и составляет 80% для хлопковой МКЦ и 65—70% для древесных МКЦ [39].

Технологии производства МКЦ из древесных целлюлоз являются многоступенчатыми, ресурсозатратными и наносят ущерб окружающей среде из-за использования экологически нежелательных реагентов на стадиях получения, отбелки и кислотной обработки целлюлозы [38—39].

В настоящее время разрабатываются принципиально новые, безопасные для окружающей среды технологии получения целлюлозы, основанные на методах делигнификации органическими растворителями (органо-растворительная делигнификация) и окислительной

делигнификации древесины кислородом в растворе гидроксида натрия или соды (кислородно-щелочная и кислородно-содовая делигнификация) [40–42]. Процессы делигнификации древесины экологически чистыми реагентами — молекулярным кислородом или пероксидом водорода отличаются следующими преимуществами: отсутствие дурнопахнущих серосодержащих газовых выбросов, низкая токсичность сточных вод, повышенная белизна целлюлозы. Последнее позволяет исключить стадию отбеливания целлюлозы вредными соединениями хлора.

Предложены методы получения химически чистой целлюлозы, основанные на каталитической органосольвентной делигнификации древесины хвойных и лиственных пород деревьев водным раствором уксусной кислоты и пероксида водорода [43–45].

В водных растворах пероксида водорода в присутствии органических кислот образуется электрофильный окислитель — надкислота:



При повышенной температуре пероксид водорода и надкислота распадаются с образованием свободных радикалов в присутствии соединений переходных металлов. Показано, что в реакциях фрагментации лигнина гидроксирадикал HO^\cdot намного активнее пероксирадикалов [46].

Получены сведения о влиянии условий каталитической делигнификации опилок осины, березы, пихты и лиственницы в среде уксусной кислоты—пероксид водорода (природа катализатора, температура, продолжительность процесса, состав реакционной среды) на выход и состав целлюлозного продукта [47–51].

Установлено, что оптимальная температура делигнификации 120–130 °С, при которой достигается достаточно высокий выход целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина. При более низких температурах значительно увеличивается содержание остаточного лигнина в волокнистом продукте, а при более высоких снижается выход целлюлозы.

Применение катализаторов, серной кислоты и диоксида титана, позволяет интенсифицировать процесс делигнификации древесины, снижая содержание лигнина в целлюлозном продукте и уменьшая продолжительность процесса. Максимальный выход продукта из древесины березы (около 50%) с содержанием лигнина менее 1% получен при использовании H_2SO_4 и TiO_2 в концентрации 2%(масс.) и 0,5%(масс.), соответственно [50].

С повышением концентрации катализатора происходит снижение выхода волокнистого продукта в результате усиления радикальных процессов деструкции целлюлозы. Аналогичный эффект наблюдается и при повышении содержания пероксида водорода в реакционной смеси и соответственно увеличении концентрации гидропероксид-анионов (HO_2^\cdot). В этом случае под действием гидропероксид-анионов усиливается окислительная деструкция лигнина в кислой среде [52] и происходит окисление аморфной части целлюлозы.

Преимуществом катализатора TiO_2 по сравнению с H_2SO_4 является его более высокая делигнифицирующая активность, что позволяет снизить его концентрацию в реакционной смеси. Другие технологические пре-

имущества применения TiO_2 связаны с отсутствием коррозионной активности и экологической чистотой.

Известно, что TiO_2 используется в качестве фотокатализатора реакций окисления [53]. При облучении TiO_2 светом с длиной волны выше 390 нм на его поверхности генерируются пары электрон—дырка, которые способствуют образованию гидроксильных радикалов в присутствии адсорбированной воды [54]. Последние могут принимать участие в реакциях окислительного расщепления лигнинов.

Было обнаружено, что предварительное УФ-облучение реакционной смеси, состоящей из пихтовых опилок, уксусной кислоты, пероксида водорода и порошка TiO_2 (0,5–2,0%) значительно интенсифицирует процесс делигнификации пихты [55, 56]. Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте резко падает с ростом концентрации H_2O_2 в реакционной смеси с 1,5% до 6,4%. Остаточный лигнин практически отсутствует в целлюлозе, полученной из УФ-активированной пульпы (продолжительность активации 10 мин). Однако выход целлюлозы при этом снижается примерно до 44% относительно массы абс. сухой древесины [56].

Таким образом, методы каталитической органосольвентной делигнификации позволяют получить химически чистую целлюлозу с очень низким содержанием остаточного лигнина. Это дает возможность заменить относительно дорогое целлюлозное и хлопковое сырье на древесные отходы при получении МКЦ. Согласно данным Фурье ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, надмолекулярная структура МКЦ, полученной из березовых опилок методом каталитической органосольвентной делигнификации, соответствует структуре МКЦ из более дорогого хлопкового лinta. Выход органосольвентной МКЦ зависит от условий процесса делигнификации и может достигать 30% от массы абс. сухой древесины.

Преимущества разработанного сольвентного метода получения МКЦ из древесных опилок, по сравнению с традиционными технологиями, обусловлены низкой стоимостью древесных опилок, меньшим числом технологических стадий, более высокой чистотой продукта и отсутствием в технологическом цикле таких экологически нежелательных реагентов, как соединения серы, хлора и минеральные кислоты.

В целом, рассмотренные в данном разделе примеры демонстрируют широкие перспективы использования растительных углеводов для получения разнообразных химических продуктов, дополняющих и заменяющих ассортимент продуктов промышленного нефтехимического синтеза. Возможные направления химической переработки древесной целлюлозы и гемицеллюлоз суммированы на рис. 3.

Химические продукты из лигнина

Второй после целлюлозы, наиболее значимой составляющей древесины является лигнин, содержание которого может достигать 30%. Технические лигнины образуются в значительных количествах на целлюлозно-бумажных и гидролизных производствах, причем пока отсутствуют исчерпывающие технические решения по их утилизации [57].

Растительный лигнин представляет собой полимер ароматической природы, состоящий из фенилпропано-



Рис. 3. Возможные пути переработки древесных углеводов в химические продукты

вых фрагментов. Поэтому при окислительной или восстановительной деструкции лигнина образуются различные ароматические и фенольные соединения [58], наиболее важные из которых приведены на рис. 4.

Ароматические альдегиды являются ценным сырьем для пищевой, фармацевтической и парфюмерной отраслей промышленности. Например, сиреневый альдегид целесообразно использовать для производства триметоксибензальдегида, из которого затем синтезируют триметоприм — компонент бактрима, бисептола и других фармацевтических препаратов [59]. Из сиреневого альдегида могут быть получены также замещенные антрахиноны — катализаторы экологически сбалансированных процессов щелочной делигнификации [60, 61].

Ванилин образуется из лигнинов хвойных пород деревьев, в то время как окисление лигнинов лист-

венных пород дает смесь ванилина и сиреневого альдегида с преобладанием последнего.

Наиболее селективным окислителем для получения ароматических альдегидов из лигнина является нитробензол. В этом случае наибольшие выходы ароматических альдегидов дает окисление нативных лигнинов лиственных пород древесины — вплоть до 40—50% (масс.). Еще более высокие выходы, вплоть до 80—90% (мол.), получены при использовании каталитических систем нитробензол—фенантролин и нитробензол—антрахинон [62]. Выход ванилина из лигнинов хвойных пород не превышает 25—30% (масс.), а ароматических альдегидов из технических лигнинов — 10—15% (масс.).

Окисление лигнинов экологически чистым реагентом — кислородом обычно дает примерно вдвое меньшие выходы ванилина и сиреневого альдегида по сравнению с нитробензольным окислением. Однако

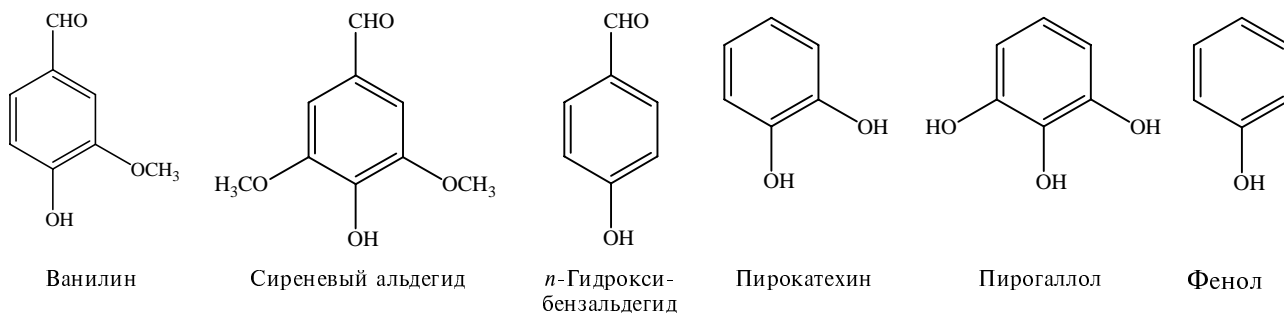


Рис. 4. Низкомолекулярные соединения, получаемые путем деструкции древесного лигнина

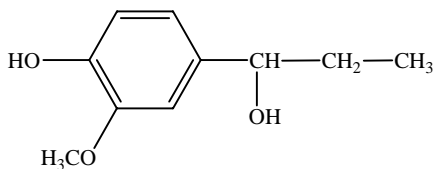
применение катализаторов повышает селективность процесса окисления лигнинов молекулярным кислородом в полтора—два раза и позволяет достичь эффективности окисления [63, 64] близкой к нитробензольному процессу. Повышение температуры окисления до 190—220 °С позволяет увеличить выход ароматических альдегидов при окислении лигносульфонатов, а также осиновой древесины [65] до величин, близких к показателям нитробензольного процесса.

Особый интерес для промышленности представляет проведение окисления в проточном режиме. Замена инертной засыпки в проточном реакторе окисления лигносульфонатов на медную стружку приводит к увеличению концентрации альдегидов более чем в два раза. При этом выход ванилина достигает 9,0%, а сиреневого альдегида — 26,4% от массы лигнина [64].

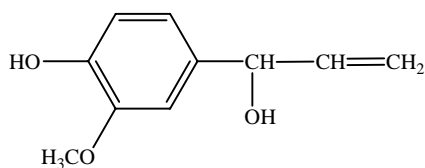
В условиях пленочного режима процесса каталитического окисления массообмен между жидкостью и поверхностью стационарного катализатора оказывается весьма эффективным. Сопоставление полученных при этом суммарных выходов альдегидов (35,5% от массы лигнина древесины) с данными по традиционному нитробензольному окислению (43% от массы лигнина древесины) показывает, что каталитическое окисление лигнина осины кислородом протекает с эффективностью, достигающей 80% от нитробензольного. Достаточно высокие выходы ванилина получены также и при каталитическом окислении молекулярным кислородом пихтовой древесины [66].

Зависимость выходов ароматических альдегидов от температуры имеет экстремальный характер. Максимальный выход продуктов достигается при окислении древесины при температуре 170 °С. Каталитическое окисление березовой древесины молекулярным кислородом позволяет получить до 13% ванилина и 30% (масс.) сиреневого альдегида в расчете на лигнин. Суммарный выход ароматических альдегидов из древесины березы более чем вдвое превышает их выход в промышленном процессе окисления лигносульфонатов и на 25% выше, чем при использовании древесины осины [67]. Применение катализатора повышает выход не только ароматических альдегидов, но и волокнистого целлюлозного продукта.

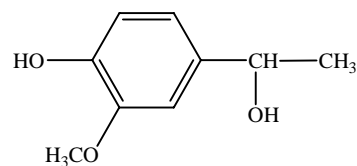
Для установления механизма образования ванилина из лигнина было исследовано каталитическое окисление модельных соединений лигнина [68, 69]:



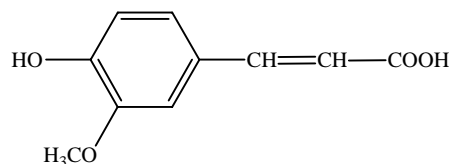
Гваяцилпропанол



Евгенол

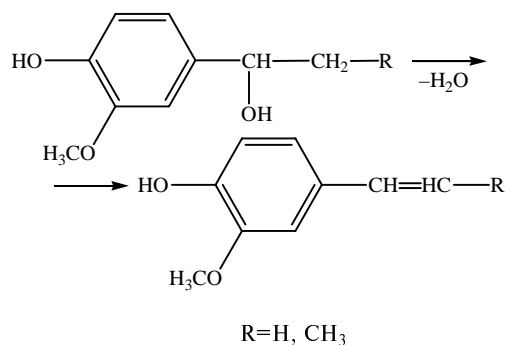


Гваяцилэтанол

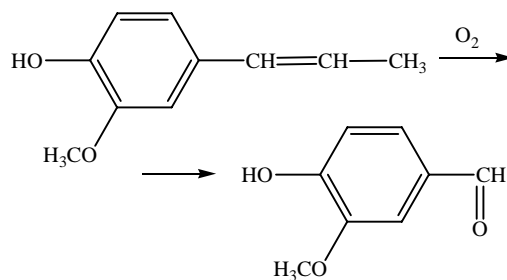


Феруловая кислота

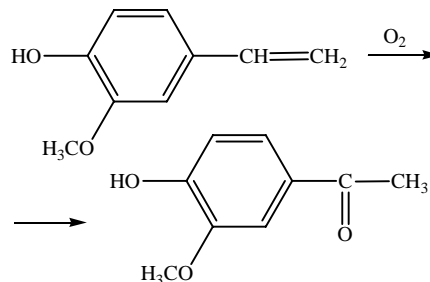
Согласно данным ЯМР, ГЖХ и ХМС модельные соединения гваяцилпропанол и гваяцилэтанол легко дегидратируются до олефинов при 160 °С:



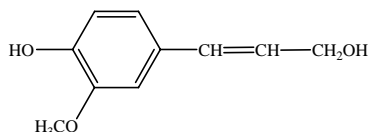
Гваяцилпропилен окисляется преимущественно до ванилина:



Гваяцилэтилен окисляется преимущественно до ацетованилина:



Кониферилловый спирт обнаружен как промежуточное соединение окисления эвгенола:



Предложен механизм образования ароматических альдегидов при щелочном окислении лигнинов, который позволяет объяснить все экспериментально наблюдаемые особенности процесса [70].

Восстановительная деструкция лигнина протекает с образованием замещенных фенолов и бензолов. Для интенсификации процессов гидрирования лигнина применяют различные катализаторы. В продуктах гидрирования лигнина при температуре 390 °С, давлении водорода 28 МПа в водно-этанольной среде на катализаторе 10% Pd/C зарегистрировано 13 фенольных соединений, содержание каждого из которых не превышает нескольких процентов [71]. Среди различного типа лигнинов (сульфатной варки, гидролизного) с большей скоростью гидрируются те, которые имеют более низкую молекулярную массу и пониженное содержание метоксигрупп. При температуре 400 °С и давлении 14 МПа в среде тетралина максимальная степень конверсии лигнина (90%) достигнута в присутствии алюмо-кобальто-молибденового катализатора [72]. В продуктах ожигения лигнинов идентифицированы метоксифенол, крезолы, алкилкрезолы, гваякол, толуол, анизол и другие соединения.

Степень конверсии гидролизного лигнина в метаноле при 410 °С и давлении 25 МПа возрастает в 5–10 раз после нанесения на лигнин Fe–Zn–Cr-оксидного катализатора [73]. В образующихся продуктах присутствуют метилзамещенные фенольные соединения.

При совместном пиролизе гидролизного лигнина с полиолефинами наблюдается увеличение до 3 раз выхода низкомолекулярных углеводородов [74]. Возрастание содержания лигнина в смеси увеличивает концентрацию этил-, диметил- и триметилбензолов, углеводородов C₉ и β-олефинов в получаемых жидких продуктах [75].

Предложен процесс переработки лигнина преимущественно в C₇–C₁₀ алкилбензолы, включающий стадии катализируемой основаниями деполимеризации лигнина, гидродезоксигенации и мягкого гидрокрекинга продуктов [76]. Другая модификация процесса исключает протекание реакций дезоксигенации продуктов деполимеризации лигнина, что позволяет получить смесь фенол-метиловых эфиров, циклоалкил-метиловых эфиров, C₇–C₁₀ алкилбензолов, замещенных C₅–C₁₀ парафинов и циклоалканов [77]. Указанные продукты могут применяться в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам.

Крупномасштабным направлением утилизации гидролизного лигнина является получение сорбентов. В России организовано промышленное производство энтеросорбента «полифепан» из гидролизного лигнина без использования стадии его термической обработки [78].

В настоящее время разрабатываются новые термические методы получения из лигнина пористых углеродных материалов (ПУМ). ПУМ образуются в результате протекания топохимических реакций при пиролизе лигнина. Количество и размер образующих-

ся пор, а также выход ПУМ определяются природой лигнина и режимными параметрами процесса его термической обработки. Важное значение имеет скорость нагрева сырья [79, 80]. Общий объем пор, а также количество крупных пор возрастают с увеличением скорости нагрева сырья. Медленные скорости нагрева реализуются в технологиях пиролиза в реакторах с неподвижным слоем твердого органического сырья. Более производительные технологии пиролиза основаны на использовании измельченного сырья и реакторов с псевдоожиженным (или кипящим) слоем.

Наиболее распространенные методы получения активных углей из твердого органического сырья включают две стадии: карбонизацию исходного материала и последующую активацию углеродного продукта газообразными реагентами — водяным паром, диоксидом углерода, кислородом [79, 81].

Существенного улучшения показателей процесса термической переработки гидролизного лигнина в ПУМ можно достичь при использовании реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора окисления [82]. Путем продувания частиц измельченного сырья сквозь псевдоожиженный слой более крупных частиц катализатора потоком азота с небольшим содержанием кислорода и водяного пара удается совместить процессы пиролиза сырья и активации образующихся углеродных продуктов, что обеспечивает получение широкого ассортимента пористых углеродных сорбентов. Роль частиц катализатора сводится к ускорению реакций окисления летучих органических веществ, выделяющихся из нагретых частиц сырья в псевдоожиженном слое. Выделяющееся при этом тепло обеспечивает автотермический режим процесса. Катализатор окисляет вредные побочные соединения типа бенз(α)пирена до H₂O и CO₂, повышая тем самым экологическую безопасность процесса пиролиза. Продолжительность пребывания частиц измельченного лигнина в зоне пиролиза составляет при этом от десятых долей секунды до нескольких секунд. Из получаемых порошкообразных ПУМ можно изготовить формованные углеродные сорбенты [83].

В последние годы интенсивно ведутся исследования по созданию технологий получения углеродных сорбентов специального назначения, в частности однородно-микропористых. В текстуре таких сорбентов преобладают поры с размером < 2 нм. Подобные угли с развитой микротекстурой и размерами пор, близкими к молекулярным диаметрам, могут рассматриваться как молекулярно-ситовые адсорбенты, поскольку углерод, обладая плоскими щелевидными порами, обнаруживает высокую селективность для несимметричных молекул [84]. По сравнению с цеолитами, являющимися традиционными кристаллическими молекулярными ситами, углеродные молекулярные сита (УМС) на основе углеродных микропористых сорбентов имеют ряд преимуществ. Они термостабильны, гидрофобны, устойчивы в кислых и щелочных средах и достаточно дешевы.

Перспективностью применения гидролизного лигнина для получения микропористых сорбентов обусловлена специфическими особенностями его текстуры [78]. Гидролизный лигнин по своему химическому составу и строению существенно отличается от нативного лигнина древесины и является наиболее конденсированным растительным полимером среди технических лигнинов.

Жесткие условия его получения (воздействие серной кислоты при повышенных температурах) способствуют образованию прочной трехмерной структуры.

В работе [85] изучено влияние условий карбонизации и паровой активации на микротекстурные и молекулярно-ситовые свойства гранулированных углей, полученных из гидролизного лигнина. Было установлено, что малые скорости нагрева ($< 3^\circ\text{C}/\text{мин}$) до температуры карбонизации 700°C способствуют формированию микропор со средней шириной $0,56\text{--}0,58$ нм. При нагреве до той же самой температуры, но со скоростью выше $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ средняя ширина микропор составляет $0,70\text{--}0,78$ нм. Объем микропор полученных углей составляет $0,17\text{--}0,18$ см³/г. Однако активация углей из лигнина водяным паром при температуре 850°C увеличивает объем микропор до $0,25\text{--}0,30$ см³/г и способствует формированию микропор со средней шириной $0,60\text{--}0,66$ нм при величине обгара $18\text{--}57\%$. Микропористые сорбенты из лигнина, обладающая молекулярно-ситовыми свойствами, способны разделять смеси гелий—метан [85].

Химические продукты из древесной коры

Ежегодные объемы накопления отходов древесной коры на предприятиях лесопромышленного комплекса РФ составляют $20\text{--}25$ млн т. При длительном хранении коры происходит ее частичное разложение с образованием соединений фенольного ряда, которые смываются метеорологическими осадками и тальми водами, загрязняя окружающую среду.

Известны различные направления утилизации древесной коры: сжигание, компостирование, глубокая химическая переработка. Ввиду того что древесная кора содержит ценные экстрактивные вещества, химическая переработка в важные биологически активные и дубильные вещества представляется наиболее рациональным направлением ее утилизации.

Чтобы повысить выход экстрактивных веществ и сократить продолжительность процесса экстракции применяют различные методы. Некоторые разработки направлены на улучшение гидродинамических режимов экстракционного процесса. Другие основаны на использовании поверхностно-активных веществ, химических промоторов, механохимической активации. Значительный эффект достигается при использовании дробной экстракции древесной коры органическими растворителями различной полярности.

Степень извлечения некоторых классов экстрактивных веществ значительно возрастает при предварительной активации древесной коры перегретым водяным паром с последующим резким сбросом давления [86—89]. В ряде случаев наблюдались дополнительное увеличение выхода некоторых экстрактивных веществ при обработке коры перегретым паром в присутствии кислотных и основных химических промоторов.

В Сибирском регионе на предприятиях по механической обработке и химической переработке древесины скапливаются в основном отходы коры лиственницы, осины и пихты.

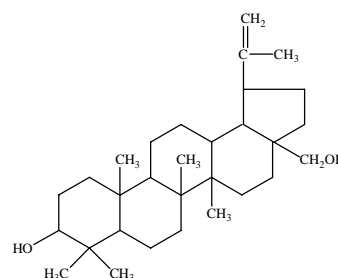
Ценными экстрактивными веществами коры лиственницы и пихты являются водорастворимые полифенолы, которые используются в качестве дубильных веществ. Были найдены оптимальные условия активации коры перегретым водяным паром: температура 240°C и давле-

ние $3,4$ МПа. Наиболее высокий выход водных и изопропанольных экстрактов, содержащих преимущественно дубильные вещества, получен при активации коры лиственницы в течение 30 с [90, 91].

Общий выход экстрактивных веществ, выделяемых из исходной коры лиственницы растворителями в следующей последовательности: гексан, диэтиловый эфир, изопропанол и вода, составляет $17\text{--}21\%$ [92]. Однако если активировать кору лиственницы, то данной последовательностью растворителей извлекается до 29% экстрактивных веществ, причем наиболее значительно возрастает выход изопропанольных и водных экстрактов, соответственно на 50 и 65% . Активация коры лиственницы в присутствии добавок хлорида аммония ($0,5\text{--}1,0\%$ от массы коры) позволяет увеличить общий выход экстрактивных веществ при последовательной экстракции до $35\text{--}36\%$.

Аналогичные закономерности имели место и в случае экстракции активированной коры пихты [93]. При экстракции изопропанолом оптимальная продолжительность активации пихтовой коры составляет $90\text{--}100$ с, что позволяет достичь двукратного увеличения выхода экстракта по сравнению с неактивированной корой. Такой же эффект наблюдался и при экстракции водой, однако при этом оптимальная продолжительность активации пихтовой коры составляла $30\text{--}60$ с. При последовательной экстракции различными растворителями наблюдается значительное увеличение суммарного выхода экстрактивных веществ по сравнению с неактивированной корой — с $16,5\%$ до $33,3\%$. Установлено, что применение добавок хлорида аммония в количестве 1% от массы пихтовой коры вдвое увеличивает степень извлечения экстрактивных веществ этилацетатом, изопропанолом и водой [94].

Внешний слой березовой коры (береста) содержит до $35\text{--}40\%$ пентациклических тритерпеноидов, среди которых преобладает бетулин [95]:



Бетулин обладает антисептическими, антиоксидантными, противоопухолевыми, антивирусными и другими свойствами биологически активного соединения [96].

Известные способы выделения бетулина основаны на экстракции бересты различными растворителями, а также на щелочном гидролизе бересты с последующей экстракцией бетулина. Однако бетулин плохо растворим в большинстве растворителей, что обуславливает невысокую степень его извлечения [97]. Максимальная степень извлечения бетулина достигается только при полном щелочном гидролизе бересты, который протекает в достаточно жестких условиях (концентрация щелочи в растворе до $20\text{--}25\%$, продолжительность обработки до 6 ч). Установлено, что степень извлечения бетулина алифатическими спиртами воз-

растает после активации бересты перегретым водяным паром в течение 3–5 мин, причем максимальное количество бетулина (35% от массы бересты) извлекалось этанолом [98].

С целью сокращения числа стадий и продолжительности процесса предложено проводить активацию бересты водяным паром в присутствии добавок щелочи с последующей спиртовой экстракцией [99]. Установлено, что оптимальными условиями активации, при которых происходит полный гидролиз бересты и достигается максимальная степень извлечения бетулина являются: температура 240 °С, давление пара 3,4 МПа, концентрация щелочи 15–20% от массы бересты, продолжительность активации 2–4 мин.

Другим активным компонентом бересты является суберин — эфиры полифенолов с жирными гидроксикислотами. Субериновая часть бересты представляет собой привлекательный источник ценных химических продуктов [100]. Гидролизом суберина получают уникальные жирные гидроксикислоты. Последние могут использоваться в производстве смазок и масел, инсектицидов, фунгицидов, полимеров, полиэфиров, покрытий и в других областях.

Было показано, что гидролиз суберина в субериновые кислоты облегчается при активации бересты перегретым водяным паром [101].

Луб березовой коры содержит много полисахаридов и веществ лигниновой природы, среди которых наибольший интерес представляют полифенольные соединения с дубильными свойствами [102].

Большинство известных методов выделения ценных веществ из березовой коры основано на отдельной переработке бересты и луба. Однако имеются огромные природные ресурсы березовой коры, в которой отсутствует четкая граница между внешней и внутренней частями коры. Такую кору имеют стволы перестойных деревьев березы, кроме того она сосредоточена в комлевой части достаточно молодых березовых деревьев.

Была показана возможность экстракционного извлечения достаточно узких групп соединений из коры комлевой части ствола березы [103]. В частности, установлено, что гексановый экстракт такого рода коры содержит 90% бетулина. Путем последовательной экстракции коры гексаном, а затем более полярными растворителями получены экстракты, содержащие в основном полифенолы. Эти экстракты могут использоваться в качестве дубителей, хотя наличие сахаров снижает их потребительскую ценность. Содержание сахаров в экстрактах коры березы варьирует от 5,3% (изопропанольный экстракт) до 15,4% (водный экстракт).

Для их удаления, как оказалось, можно использовать предварительную обработку березовой коры перегретым водяным паром. Активация коры березы водяным паром при 240 °С и давлении 3,4 МПа увеличивает до 1,5–2 раз выход экстрактивных веществ, извлекаемых гексаном, этилацетатом, изопропанолом и водой при обычной и последовательной (дробной) экстракциях. Гексановые экстракты содержат до 90% (масс.) бетулина. Более полярные растворители извлекают наряду с бетулином полифенолы, дубильные вещества и сахара. Количество полифенольных и дубильных веществ в экстрактах остается постоянным после кратковременной активации коры (до 30 с),

однако содержание сахаров в них уменьшается в 1,5–2 раза по сравнению с неактивированной корой.

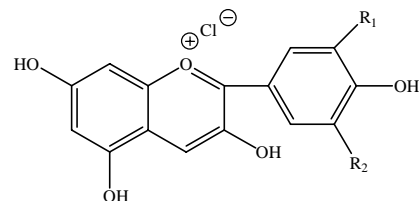
При увеличении продолжительности активации коры до 240 с возрастает выход этилацетатного и изопропанольного экстрактов до 29,0 и 30,2% (масс.), соответственно, однако в них резко падает содержание полифенолов и дубильных веществ. Наблюдаемые эффекты очевидно связаны с усилением процессов деполимеризации полифенолов и большим извлечением связанных низкомолекулярных фенолов. Был осуществлен подбор условий активации и последующей экстракции коры березы, которые привели к повышению качества дубильных экстрактов за счет уменьшения содержания в них сахаров [104].

Антоцианидиновые соединения относятся к многочисленной группе природных красителей, так называемым флавоноидам, объединенным общим структурным составом $C_6-C_3O-C_6$. Антоцианидины обладают биологической активностью, проявляют противовоспалительные свойства, повышают защитные силы организма. В настоящее время их получают из ягод, плодов, овощей и широко используют в пищевой промышленности в качестве красителей [105].

Многие конденсированные дубильные вещества представляют собой смешанные полимеры, построенные на основе катехинов и лейкоантоцианидинов, прототипом которых служат проантоцианидины. Содержание конденсированных катехинов в коре лиственницы достигает более 20%. Лейкоантоцианидины обнаружены в коре березы [106]. Известно, что при кислотном гидролизе конденсированных катехинов образуются мономолекулярные соединения катехиновой группы, которые при окислении дают антоцианидиновые соединения.

Разработаны способы получения антоцианидинового красителя из коры пихты или лиственницы, основанные на предварительной экстракции коры гексаном и последующей обработке этиловым спиртом, содержащим 3–4% соляной кислоты [107, 108]. При этом происходит окисление лейкосоединений, идет гидролиз связанных в лигноуглеводном комплексе гликозидов и гидролиз конденсированных дубильных веществ, в результате получается смесь антоцианидиновых соединений. Их выход из коры пихты составляет 16–18%, из коры лиственницы — 20–22%. Высокий выход антоцианидинов из коры пихты и лиственницы может быть объяснен тем, что основную долю дубильных веществ этих видов коры составляют катехины.

Установлено, что краситель из коры пихты содержит пеонидинхлорид, цианидинхлорид и дельфинидинхлорид, на долю которых приходится 75,8%, а краситель из коры лиственницы в основном состоит из цианидинхлорида и дельфинидинхлорида [107]:



Пеонидинхлорид: $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$
 Цианидинхлорид: $R_1 = OH$, $R_2 = H$
 Дельфинидинхлорид: $R_1 = OH$, $R_2 = OH$

Комплексная переработка лигноцеллюлозных отходов в химические продукты

Как было отмечено ранее, традиционные промышленные технологии химической переработки древесины дают весьма ограниченный ассортимент продуктов, главным образом из углеводной составляющей (целлюлоза и гемицеллюлозы), содержание которой превышает 50% от массы древесины.

Основные мировые тенденции развития научных и технологических исследований в области глубокой переработки древесной биомассы связаны с разработкой новых принципов и методов комплексного использования всех ее основных компонентов (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина и экстрактивных веществ), а также вовлечением в химическую переработку древесных отходов, некондиционной и малоценной древесины. При этом возможно получение широкого ассортимента ценных химических продуктов для медицины, фармацевтической, парфюмерно-косметической, пищевой, химической отраслей, сельского хозяйства и бытовой химии.

Российская Федерация в целом и регионы Сибири, в частности, обладают значительными ресурсами низкосортной лиственной древесины (береза, осина), которая не находит широкого применения в деревообработке и в целлюлозно-бумажной промышленности. Кроме того, на предприятиях лесопромышленного комплекса образуются огромные количества лигноцеллюлозных отходов, требующих утилизации.

Разрабатываются новые методы комплексной переработки всей биомассы низкосортной древесины и лигноцеллюлозных отходов, основанные на интеграции экстракционных, каталитических, биотехнологических и термохимических процессов, а также новых эффективных методов активации древесного сырья, облегчающих дальнейшее использование его основных компонентов.

Предложен способ комплексной переработки древесины осины в ванилин, сиреневый альдегид и левулиновую кислоту, который включает стадию каталитического окисления осиновых опилок молекулярным кислородом в щелочной среде с получением смеси ванилина и сиреневого альдегида, а также целлюлозы, которая затем перерабатывается в левулиновую кислоту процессом кислотного катализа [109]. При этом удается получить до 25% (масс.) сиреневого альдегида и 6,3% (масс.) ванилина в расчете на содержание лигнина и 10—12% (масс.) левулиновой кислоты от массы древесины. Аналогичного выхода ароматических альдегидов удастся достичь и в отсутствие катализатора путем повышения температуры процесса окисления древесины осины до 180—220 °С [110].

Комбинация процессов каталитического окисления лигнина молекулярным кислородом и кислотнокаталитической конверсии целлюлозного продукта позволяет получить из древесины пихты при оптимальных режимных параметрах процессов (170 °С, давление 0,4 МПа, концентрация катализатора CuSO_4 20 г/л) до 6,5% ванилина и 10—11% левулиновой кислоты в расчете на абсолютно сухую древесину [66].

Отличительной особенностью химического состава древесины березы является большое содержание пентозанов [до 30% (масс.)]. Их извлечение и дальнейшая

переработка позволяет увеличить ассортимент продуктов, получаемых из березовой древесины.

Осуществлен подбор оптимальных условий процесса переработки березовой древесины в пентозаны, ванилин, сиреневый альдегид и целлюлозный остаток, обеспечивающих максимальный выход продуктов. При проведении предгидролиза 3%-ной серной кислотой при 98 °С в течение 3 ч образуется 25—28% (масс.) пентозанов, которые можно перерабатывать в фурфурол или ксилит. Последующее каталитическое окисление гидролизованной древесины при 170 °С дает 40—43% (масс.) целлюлозного продукта и около 4,5% (масс.) ароматических альдегидов в расчете на исходную древесину.

Целлюлозный продукт, полученный окислением березовой древесины при 170 °С, практически не содержит гемицеллюлоз. Это позволяет исключить предварительную стадию его гидролиза до фурфурола при кислотной конверсии в левулиновую кислоту. При температуре 180 °С и концентрации сернокислотного катализатора 2% выход левулиновой кислоты достигает 32% (масс.) в расчете на целлюлозу. С учетом потерь на стадиях выделения и очистки левулиновой кислоты это соответствует выходу товарной кислоты 22—25% (масс.) в расчете на целлюлозу и 10—11% на исходную древесину. На основе полученных данных предложен способ переработки березовой древесины [111], который включает стадии кислотного гидролиза гемицеллюлоз древесины с получением ксилозы, окисления лигноцеллюлозного остатка молекулярным кислородом с получением ванилина, сиреневого альдегида и целлюлозы, кислотнокаталитической конверсии целлюлозы в левулиновую кислоту.

При использовании процесса делигнификации водно-органическими или органическими растворителями, в качестве которых применяют уксусную и муравьиную кислоты, спирты и фенолы, достигается полная утилизация других компонентов древесины [40]. Щелока процесса содержат продукты деструкции лигнина и гемицеллюлоз, представленные фенолами, низкомолекулярными кислотами и нейтральными соединениями. Некоторые из этих веществ возвращаются в технологический цикл в качестве делигнифицирующих агентов, оставшаяся часть может перерабатываться в важные химические продукты.

Путем интеграции разработанных способов окислительной и кислотной переработки основных компонентов древесины березы возможна ее комплексная переработка с получением в качестве целевых продуктов ксилозы (ксилита), ванилина, сиреневого альдегида, левулиновой кислоты, микрокристаллической целлюлозы, полифенолов по схеме, приведенной на рис. 5.

Первая стадия предлагаемой комплексной переработки березовой древесины — это частичный гидролиз древесины с выделением ксилозы, которая затем гидролизуется в ксилит. Гидролизованная древесина (после предгидролиза) может далее перерабатываться путем каталитического окисления молекулярным кислородом в щелочной среде с получением ванилина, сиреневого альдегида и целлюлозы, которая подвергается кислотной конверсии в левулиновую кислоту. Альтернативный вариант переработки гидролизованной предгидролизом древесины включает ее делигнификацию смесью уксусной кислоты и пероксида водорода

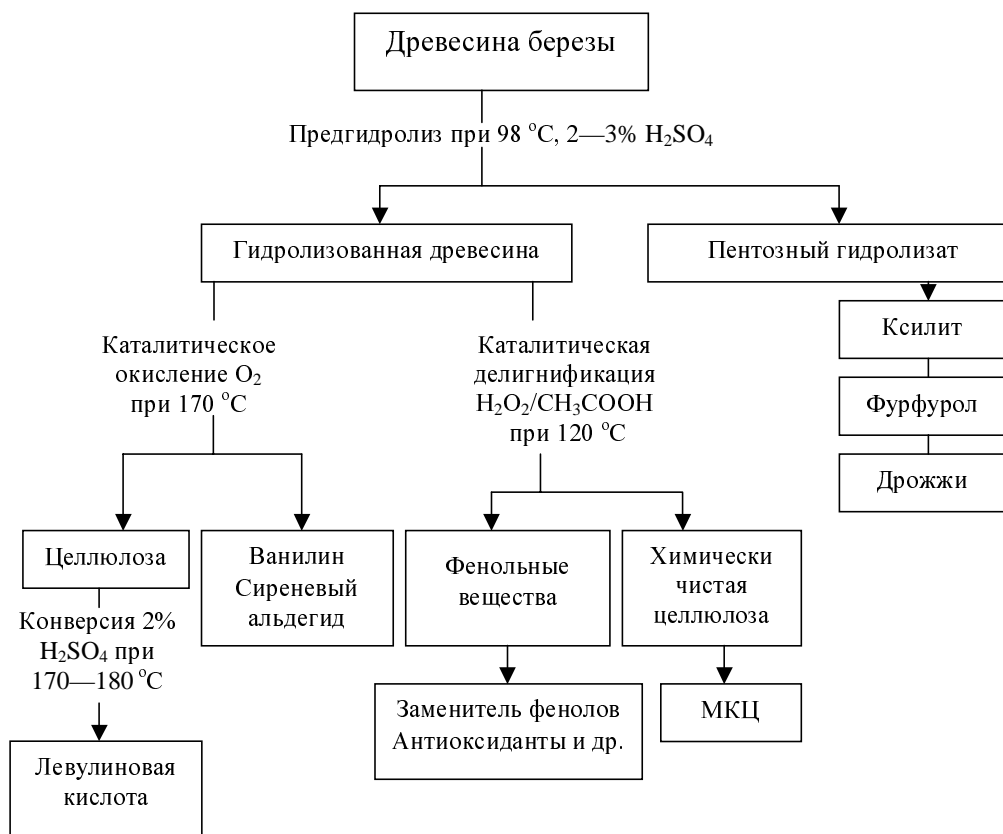


Рис. 5. Схема комплексной переработки древесины березы

и получение химически чистой целлюлозы или микрористаллической целлюлозы (МКЦ) с выходом до 30% (масс.) и фенольных веществ с выходом 9% (масс.). Эти фенольные вещества могут использоваться в качестве заменителей фенолов, например при производстве фенолформальдегидных полимеров, или перерабатываться в ценные ароматические соединения (в том числе антиоксиданты).

Древесина лиственницы практически не используется в целлюлозно-бумажном производстве из-за очень высокой плотности древесины и наличия значительного количества водорастворимого арабиногалактана [112]. Это стимулирует исследования по разработке методов комплексной переработки древесины лиственницы в ценные химические продукты [113–115].

Содержание арабиногалактана в древесине лиственницы может достигать 20% в зависимости от возраста, места произрастания, времени года и других факторов. Арабиногалактан можно применять во многих областях как поверхностно-активное и нетоксичное вяжущее вещество, стабилизатор эмульсий, иммуностимулятор и перспективный синтон [116].

Древесина лиственницы содержит также до 2,5% флавоноидов, среди которых преобладает дигидрокверцетин. Он проявляет антиоксидантные, капилляропротекторные, противовоспалительные и антигистаминные свойства. На базе дигидрокверцетина создан новый фитопрепарат «Диквертин» [117].

Изучен интегрированный процесс комплексной переработки древесины лиственницы, включающий стадии экстрактивного выделения дигидрокверцетина и арабиногалактана по известным методикам [114] с

последующими этапами: каталитическим окислением проэкстрагированной древесины молекулярным кислородом в щелочной среде с получением ванилина и целлюлозы и кислотно-каталитической конверсией целлюлозы в левулиновую кислоту [118].

Выход продуктов, полученных из древесины лиственницы по технологической схеме, представленной на рис. 6, составляет в % (масс.) на абс. сухую древесину: арабиногалактан 18, дигидрокверцетин 0,8, ванилин 5,4, левулиновая кислота 8,6 [118].

Технология «парового взрыва» или «взрывного» автогидролиза [119, 120] используется для облегчения разделения основных компонентов растительной биомассы: целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз и летучих экстрактивных веществ. При кратковременной обработке измельченной древесной биомассы перегретым водяным паром с последующим резким сбросом давления происходит разрыхление древесного материала и его химическая активация органическими кислотами, образующимися в ходе процесса. Из активированной древесины легко выделяются низкомолекулярный лигнин и водорастворимые вещества, образующиеся при распаде гемицеллюлоз. Низкомолекулярный лигнин достаточно полно извлекается из автогидролизованной древесины следующими реагентами: этанол—вода, диоксан—вода, водными растворами 0,5н. Na_2CO_3 и 0,1н. NaOH . Первичные продукты можно переработать в более ценные химические соединения с использованием различных каталитических реакций (рис. 7).

Изучено влияние температуры и продолжительности процесса взрывного автогидролиза на выход и

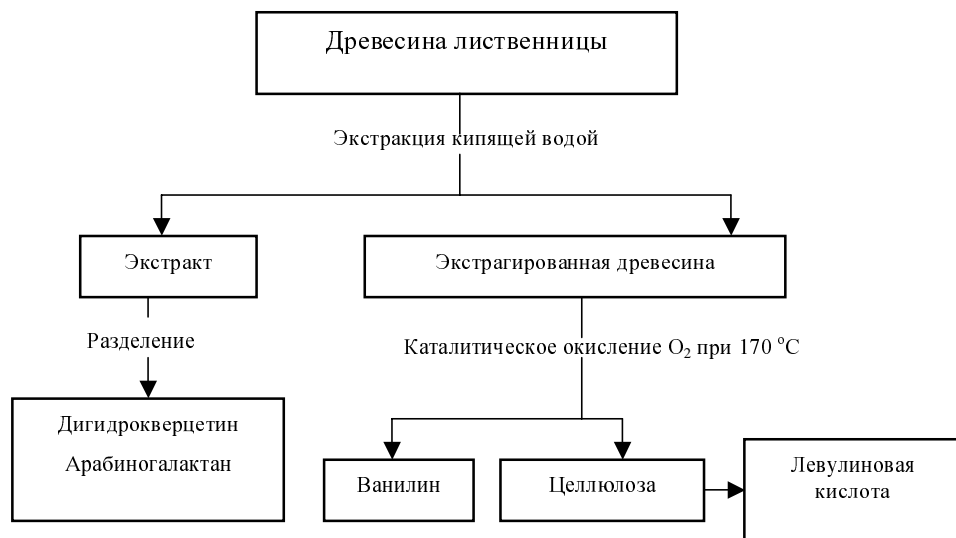


Рис. 6. Схема комплексной переработки древесины лиственницы

та или антоцианидинового красителя. Кроме того, при этом открываются дополнительные поры в коре, что способствует более полному проникновению катализатора в кору. В результате проведенных исследований предложена схема комплексной переработки коры лиственницы, дающая дубильный экстракт, антоцианидиновый краситель, углеродный сорбент, скипидар и канифоль [129].

При переработке 1 т коры лиственницы по предложенной схеме можно получать: скипидара 10–15 кг, канифоли 30–35 кг, дубильного экстракта 220–240 кг, антоцианидинового красителя не менее 180 кг и

углеродного сорбента 130–140 кг. При комплексной переработке 1 тонны коры пихты по схожей технологической схеме возможно получение 20–21 кг пихтового масла, 55–60 кг пихтового бальзама, 150–160 кг антоцианидинового красителя (или 180–200 кг дубильного экстракта) и 130–140 кг углеродного сорбента [130–132].

углеродного сорбента 130–140 кг.

В результате сопоставления состава основных компонентов пихтового масла, полученного как из зелени, так и из коры пихты, установлено, что легкая фракция гексанового экстракта является полноценным заменителем пихтового масла. При анализе смоляных кислот

состав целлюлозного продукта, получаемого после удаления низкомолекулярного лигнина из автогидролизованной древесины хвойных и лиственных пород. Установлено, что общей тенденцией является снижение выхода целлюлозного продукта с повышением температуры процесса автогидролиза при одновременном увеличении содержания в нем целлюлозы [121, 122]. Обнаружено, что в условиях взрывного автогидролиза деполимеризация лигнина хвойной древесины (сосна, ель, лиственница), а также древесины березы протекает труднее, чем лигнина древесины осины, имеющей менее плотную структуру.

Для древесины разных пород (осина, сосна, ель, лиственница) был осуществлен подбор оптимальных режимов обработки перегретым водяным паром, при которых происходит интенсивная делигнификация и удаление гемицеллюлоз при сохранении целлюлозы [123, 124].

Разрабатываются технологии безотходной утилизации древесной коры с получением ценных химических продуктов [125, 126]. Один из вариантов комплексной переработки коры лиственницы базируется на комбинации методов экстракции, каталитической активации и пиролиза твердого остатка коры [127, 128].

Кору лиственницы перед активацией предварительно экстрагировали неполярным растворителем (гексаном, бензином), активацию водяным паром проводили в присутствии 0,5–1% хлорида аммония. Предварительная экстракция коры неполярным растворителем позволяет избавиться от смолистых веществ, присутствие которых ухудшает качество получаемого дубильного экстрак-



Рис. 7. Схема переработки древесины в ценные химические продукты методом «взрывного» автогидролиза

кубового остатка установлено наличие следующих смоляных кислот: пимаровой кислоты 1,1%; сандаракопимаровой и дигидроабиединовой 2,1%; левопимаровой и палюстровой 7,2%; изопимаровой 10,2%; абиединовой и дегидроабиединовой 56,8%; неоабиединовой 21,3% [133]. По их содержанию кубовый остаток гексанового экстракта пихтовой коры близок к лечебному бальзаму, полученному из пихтовой лапки [134].

Заключение

В недалекой перспективе ожидается значительный рост масштабов использования химических продуктов, производимых из возобновляемого растительного сырья, вследствие постепенного истощения наиболее ценных и легкодоступных видов ископаемых топлив — нефти и газа. Наличие в Сибирском регионе огромных ресурсов древесного сырья стимулирует исследования по разработке новых, более эффективных, чем существующие, методов получения разнообразных химических продуктов из биомассы наиболее распространенных в Сибири пород деревьев.

Перспективные направления развития фундаментальных и технологических исследований в этой области связаны с созданием новых принципов и методов комплексного использования всех основных компонентов древесной биомассы (целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, экстрактивных веществ), а также с вовлечением в глубокую переработку древесных отходов (кора, технические лигнины и др.), некондиционной и малоценной древесины.

Рассмотренные в данном обзоре примеры иллюстрируют некоторые достижения последних лет в совершенствовании методов окислительно-восстановительной и кислотно-основной конверсии углеводов и лигнина типичных представителей сибирских пород деревьев — березы, осины, лиственницы, пихты в важные химические продукты. Ассортимент последних представлен ароматическими альдегидами, леволиновой кислотой, микрокристаллической целлюлозой, ксилозой, арабиногалактаном, гидроксиметилфурфуролом и его производными, другими продуктами.

Усовершенствованными методами экстракции древесной биомассы получают такие биологически активные вещества, как бетулин и его производные, дигидрокверцетин, кверцетин, антоцианидины и другие. Эти соединения используются в фармацевтической, пищевой, парфюмерно-косметической промышленности. Ряд из них может применяться для синтеза других ценных продуктов — стимуляторов роста и защиты растений, антиоксидантов, новых полимерных материалов и лекарственных препаратов.

Путем интеграции современных методов получения химических веществ из компонентов древесной биомассы можно обеспечить комплексную безотходную переработку древесины, коры, лигноцеллюлозных отходов в важные химические продукты, дополняющие или заменяющие получаемые нефтехимическим синтезом.

Можно надеяться, что промышленное освоение новых технологий химической переработки древесного сырья позволит в недалеком будущем организовать в Сибирском регионе производство востребованных натуральных продуктов при снижении затрат на их производство за счет использования новых технологи-

ческих решений и ресурсов дешевого сырья — древесных отходов, некондиционной и малоценной древесины. Это позволит обеспечить импортозамещение природных биологически активных, дубильных, душистых веществ и их поставку на экспорт. Будут также кардинальным образом решены экологические проблемы, связанные с образованием миллионов тонн древесных отходов ежегодно на предприятиях лесопромышленного комплекса Сибири.

Авторы выражают благодарность программе Университеты России (проект УР № 05.01.012), программе фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 4.6.2) и интеграционной программе СО РАН (проект №33) за финансовую поддержку исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная пром-сть, 1988, 512 с.
2. Долгодворова С.Я., Черняева Г.Н. Биологические ресурсы лесов Сибири. Красноярск: Институт леса и древесины СО РАН, 1980, с. 137—143.
3. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная пром-сть, 1981, 296 с.
4. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1989.
5. Abatsaglon N., Bouchard Y., Chrornet E., Overend R.P. Can. J. Eng., 1986, v. 64, № 5, p. 781—786.
6. Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. М.: Лесная пром-сть, 1978.
7. Babkin V.A., Vershal V.V., Ostroukhova L.A. e. a. Proc. Int. Symp. on Fundamental and Applied Problems of Environmental Protection, 1995, Tomsk, Russia, v. 3, p. 216.
8. Климентов А.С., Мягкоступова В.П. Химия древесины, 1991, т. 4, с. 95.
9. Ломовский О.И. Химия в интересах устойчивого развития, 1994, т. 2, с. 473.
10. Бабкин В.А. Ж. прикл. химии, 1994, т. 67, с. 2047.
11. Brownell H.H., Saddler J.N. Biotechnol. Bioeng., 1987, v. 29, p. 228—235.
12. Robinson A.M., Banuelos E., Burber W.C. e. a. Fuel Chemistry Division ACS, 1998, v. 44, № 2, p. 224—227.
13. Морозов Е.Ф. Производство фурфурола: Вопросы катализа и новые виды катализаторов. М.: Лесная пром-сть, 1988, 198 с.
14. Kuster B.F.M. Starch/Stärke, 1990, v. 42, p. 314—321.
15. Morean C., Durand R., Pourcheron C., Razigade S. Industrial Crops and Products, 1994, v. 3, p. 85—90.
16. Lipinsky E.S., Bywater I., Scott K. Fuel Chemistry Division ACS, 1998, v. 44, № 2, p. 210—214.
17. Плуцинс М., Зандерсон Я. Химия древесины, 1984, т. 5, с. 89—92.
18. Pernikis R., Zandersons J., Lazdina B. Proc. 8th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, 1995, Helsinki, Finland, v. III, p. 371—376.
19. Зандерсон Я., Плуцинс М., Витолина Р. Химия древесины, 1990, т. 6, с. 93—96.
20. Кузнецов Б.Н., Ефремов А.А., Слащенин Г.А. и др. Там же, 1990, т. 5, с. 51—56.
21. Ефремов А.А., Кузнецов В.Н., Константинов А.П. e. a. Book of Proc. 8th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland, 1995, v. 1, p. 689—696.
22. Слащенин Г.А., Ефремов А.А., Корниец Е.Д., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 1710563, Бюлл. изобр., 1992, № 5.
23. Levoglucosone and Levoglucosans Chemistry and Applications, Frontiers in Biomedicine and Biotechnology, v. 2. Ed. Witezak Zbigniew J. ATL Press, Inc., Science Publishers, Mount Prospect, USA, 1994.
24. Trahanovsky W.S., Wang C., Ochaoda J.H., Chang S. Fuel Chemistry Division ACS, 1998, v. 44, № 2, p. 228—230.

25. Ефремов А.А., Слащинин Г.А., Корниец Е.Д. и др. Изв. СО РАН, сер. хим. наук (Сибирский хим. журнал), 1992, т. 6, с. 34—39.
26. Kuznetsov B.N. React. Kinet. Catal. Lett., 1996, v. 57, № 2, p. 217—225.
27. Левитин Б.М. Левулиновая кислота. Свойства, получение и применение. М.: Микробиопром, 1978.
28. Ефремов А.А., Первышина Г.Г., Кузнецов Б.Н. Химия природных соединений, 1998, № 2, с. 107—112.
29. Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Кузнецов Б.Н. Химия растительного сырья, 1998, № 1, с. 9—12.
30. Ефремов А.А., Первышина Г.Г., Кузнецов Б.Н. Химия природных соединений, 1998, № 2, с. 226—33.
31. Тимохин Б.В., Баранский В.А., Елисеева Г.Д. Успехи химии, 1999, № 1, с. 80.
32. Taraban'ko V.E., Chernyak M.Yu., Aralova S.V., Kuznetsov B.N. React. Kinet. Catal. Lett., 2002, v. 75, № 1, p. 117—126.
33. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2203266, Бюлл. изобр. № 13, 2003.
34. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н., Захарова О.В. Химия растительного сырья, 2002, № 2, с. 5—15.
35. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2203279, Бюлл. изобр. № 11, 2003.
36. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Первышина Е.П. и др. Химия растительного сырья, 2002, № 3, с. 61—69.
37. Vozell J.J. Fuel Chemistry Division ACS, 1998, v. 44, № 2, p. 204—209.
38. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. Химия древесины, 1979, № 6, с. 3—21.
39. Vasilii-opera C., Nicoleanu J. Polym. Plast. Technol. Eng., 1993, v. 32, № 3, p. 181—214.
40. Поздняков Г.И., Иоффе И.И., Вишневецкая С.С. Бум. пром-сть, 1987, № 6, с. 18—19.
41. Иоффе Л.О., Иванов Ю.С., Воробьев Ю.П. и др. Там же, 1990, № 11, с. 20—22.
42. Кузнецов Б.Н., Ефремов А.А., Кузнецова С.А. и др. Химия растительного сырья, 1999, № 2, с. 85—90.
43. Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2150538, Бюлл. изобр. № 16, 1999.
44. Данилов В.Г., Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Яценкова О.В. Патент РФ № 2181807, Бюлл. изобр. № 12, 2002.
45. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Кузнецова С.А. Патент РФ № 2217537, Бюлл. изобр. № 33, 2003.
46. Резников В.М. Химия древесины, 1991, № 2, с. 3—11.
47. Пен Р.З., Пен В.Р. Кинетика делигнификации древесины. Красноярск: СибГТУ, 1998, 200 с.
48. Benar P, Schuchardt U. Cellul. Chem. and Techn., 1994, v. 28, № 4, p. 435—444.
49. Vazquez G., Antorrena G., Conzalez J., Freire S. J. Wood Chem. and Techn., 1997, v. 17, № 1—2, с. 147—162.
50. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Alexandrova N.B. e.a. Proc. 12th Int. Symp. On Wood and Pulping chemistry, Madison, USA, 2003, p. 135—139.
51. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N. e.a. Chemistry for Sustainable Development, 2003, v. 11, p. 141—147.
52. Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. Успехи химии, 1999, т. 68, № 11, с. 1029—1050.
53. Photocatalytic fundamentals and applications Eds. N. Serpone, E. Pelizzetti. New York: Wiley, 1989.
54. Photocatalytic purification and treatment of water and air. Eds. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi. Amsterdam: Elsevier Science, 1993.
55. Kuznetsov B.N., Danilov V.G., Kuznetsova S.A. e.a. Proc. of Russian-American Seminar on Advances in the Understanding and Application of Catalysts. Novosibirsk, 2003, p. 177—181.
56. Kuznetsov B.N., Danilov V.G., Kuznetsova S.A. e.a. Proc 12th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. USA: Madison, 2003, p. 139—143.
57. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть, 1983, 200 с.
58. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: СПб ЛТА, 1999, 628 с.
59. Ерофеев Ю.В., Афанасьева В.Л., Глушков Р.Г. Хим.-фармацевт. ж., 1990, № 7, с. 50—56.
60. Wozniak J.C., Dimmel D.R., Malcolm E.W. Wood Chem. and Techn., 1989, v. 9, № 4, p. 491—511.
61. Dimmel D.R., Pan X.Q., Vozell J.J. Proc. 8th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. Finland: Helsinki, 1995, v. 3, p. 301—307.
62. Гоготов А.Ф., Маковская Т.И., Бабкин В.А. Химия в интересах устойчивого развития, 1996, т. 4, № 3, с. 187—192.
63. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н. Изв. АН. Сер. хим., 1995, № 2, с. 375—379.
64. Тарабанько В.Е., Иванченко Н.М., Коропачинская Н.В., Кузнецов Б.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 1996, № 4—5, с. 405—417.
65. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 32178405, Бюлл. изобр. № 7, 2000.
66. Тарабанько В.Е., Козлов И.А., Первышина Е.П., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2158192, Бюлл. изобр. № 30, 2000.
67. Тарабанько В.Е., Кузнецова С.А., Шамбазов В.К., Кузнецов Б.Н. Сб. матер. Всеросс. научно-практ. конф. «Достижения науки техники — развитию сибирских регионов». Красноярск, 2003, т. 1, с. 275—276.
68. Taraban'ko V.E., Petukhov D.V., Kuznetsov B.N. e.a. Proc. 6th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, 2000, p. 621—624.
69. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Петухов Д.В. и др. Сб. научных трудов ИХХТ СО РАН. Красноярск, 2001, с. 176—190.
70. Тарабанько В.Е., Петухов Д.В. Сб. матер. Всеросс. семинара «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 2002, с. 104—108.
71. Meier D., Jacobi L., Faix O. J. Wood Chem. and Techn., 1988, v. 8, p. 523—542.
72. Davondzadeh F., Smith D., Avni E., Coughlin R.W. Holzforshung, 1985, Bd. 39, № 3, S. 158—166.
73. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Taraban'ko V.E., Shchipko M.L. Proc 10th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry. Germany: Würzburg, 1998, Pr. 9.95.
74. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N. e.a. Proc 6th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, 2000, p. 567—570.
75. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N. e.a. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2003, v. 67, p. 325—340.
76. Shabtai J., Zmierczak W., Chornet E. US Patent Appl. № 09/136, 336, 1998.
77. Shabtai J., Zmierczak W., Chornet E. US Provisional Patent Appl. № 60/097, 701, 1998.
78. Бабкин В.А., Леванова В.Р., Исаева Л.В. Химия в интересах устойчивого развития, 1994, т. 2, № 2—3, с. 559.
79. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Ин-т катализа СО РАН, Новосибирск, 1995, 518 с.
80. Суринова С.И. Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1994, т. 38, № 5, с. 82.
81. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active carbon. N.Y., Basel: Marcel Dekker, 1988.
82. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L. Bioresource Technology, 1995, v. 52, p. 13—19.
83. Щипко М.Л., Бакланова О.Н., Дулякин В.К., Кузнецов Б.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 1996, т. 4, с. 467.
84. Mochida I., Yatsunami S., Kawabuchi Y., Nakayama Y. Carbon, 1994, v. 32, p. 445.
85. Baklanova O.N., Plaksin G.V., Drozdov V.A. e.a. Ibid., 2003, v. 41, p. 1793—1800.
86. Kuznetsov B.N., Efremov A.A., Levdansky V.A. e.a. Bioresource Technology, 1996, v. 58, p. 181.
87. Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Polezhaeva N.I., Shilkina T.A. Proc 8th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. Helsinki, Finland, 1995, v. 1, p. 669—675.

88. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Павленко Н.И. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 1997, № 5, с. 179—185.
89. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Шилкина Т.А., Винк В.А. Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология, 1997, т. 40, № 2, с. 104—108.
90. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Шилкина Т.А., Полежаева Н.И. Патент РФ № 2083674, Бюлл. изобр. № 19, 1997.
91. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Еськин А.П., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2124562, Бюлл. изобр. № 1, 1999.
92. McGinnis G.D., Parikh E. Wood Sci., 1975, № 7, p. 295.
93. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Сб. научных трудов, Ин-т химии и химической технологии СО РАН. Красноярск, 2001, с. 161—175.
94. Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Gruber R., Weber J.V., Polezhaeva N.I. Abstr. Int. Conf. on Natural Products and Physiologically Active Substances. Novosibirsk, Russia, 1998, p. 24.
95. Jaaskebaain P. Pap. ja puu, 1981, v. 63, № 10, p. 59—603.
96. Fulda S., Friesen C., Los M. e. a. Cancer Res., 1997, v. 57, p. 4956—4964.
97. Кислицин А.Н. Химия древесины, 1994, № 3, с. 3—28.
98. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Шилкина Т.А., Репях С.М. Патент РФ № 2074867, Бюлл. изобр. № 7, 1997.
99. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Еськин А.П., Винк В.А., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2131882, Бюлл. изобр. № 17, 1999.
100. Pasich I. Herba Polonica, 1979, v. 25, № 2, p. 147.
101. Левданский В.А., Еськин А.П., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2119503, Бюлл. изобр. № 27, 1998.
102. Черняева Г.Н., Долгодворова С.Я., Бондаренко С.М. Экстрактивные вещества березы. Красноярск, Ин-т леса и древесины СО РАН, 1986, 125 с.
103. Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Polezhaeva N.I. Proc. 6th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Bordeaux, France, 2000, p. 417—420.
104. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Сб. матер. Всеросс. научно-практ. конф. «Лесной и химический комплексы: проблемы и решения». Красноярск, 2003, с. 422—426.
105. Танчев С.С. Антоцианидины в плодах и овощах. М.: Пищевая пром-сть, 1980, 304 с.
106. Бондаренко С.М., Долгодворова С.Я., Черняева Г.Н. Изв. СО РАН СССР, хим. науки, 1989, № 1, с. 86—90.
107. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 2000, т. 8, № 6, с. 823—827.
108. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2202575, Бюлл. изобр. № 12, 2003.
109. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2119427, Бюлл. изобр. № 27, 1998.
110. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2178405, Бюлл. изобр. № 2, 2002.
111. Тарабанько В.Е., Шамбазов В.К., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2219048, Бюлл. изобр. № 35, 2003.
112. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. Химия древесины, 1983, т. 2, с. 89.
113. Левин Э.Д., Денисов О.Б., Пак Р.З. Комплексная переработка лиственницы. М.: Лесная пром-сть, 1978.
114. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Дьячкова С.Г. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 1997, т. 5, с. 105—115.
115. Kuznetsov B.N., Danilov V.G., Kuznetsova S.A. e. a. Proc. 11th Int. Symp. on Wood and Pulping chemistry. Nice, France, 2001, p. 131—134.
116. Антонова Г.Ф., Тюкавкина Н.А. Химия древесины, 1983, № 2, с. 89—96.
117. Тюкавкина Н.А., Арзамасцев А.П., Руленко И.А. и др. Современные аспекты изучения лекарственных растений. Сб. науч. тр. НИИ фармации Минздрава и Медпрома РФ, т. XXXIV, Москва, 1995.
118. Alexandrova N.B., Kuznetsova S.A., Kuznetsov B.N. e. a. Proc. 7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Turku, Finland, 2002, p. 495—498.
119. Гравитис Я.А. Химия древесины, 1987, № 5, с. 3.
120. Brownell H.H., Yu E.K., Saddler J.N. Biotechnol. Bioeng. Symp., 1986, v. 28, p. 792.
121. Кротова И.В., Ефремов А.А., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Химия растительного сырья, 1997, № 3, с. 10.
122. Кузнецова С.А., Александрова Н.Б., Кузнецов Б.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 2001, т. 9, № 5, с. 655—665.
123. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G. e. a. Catalysis Today, 2002, v. 75, p. 211—217.
124. Кузнецова С.А., Данилов В.Г. Вестник КрасГУ. Естественные науки, 2003, № 2, с. 73—80.
125. Черняева Г.Н., Перышкина Г.И., Пак Чун Дя и др. Лесное хозяйство, 1985, № 5, с. 79.
126. Бедрин А.К., Григорюк Г.П., Гомидова Т.М. и др. Гидролиз и лесохим. пром-сть, 1987, № 5, с. 8—10.
127. Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Golovin Yu.G., Shilkina T.A. Larix 98: World Resources for Breeding, Resistance and Utilization. Krasnoyarsk, Russia, 1998, p. 57—58.
128. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2175668, Бюлл. изобр. № 31, 2001.
129. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Наука производству, 2003, т. 57, № 1, с. 20—21.
130. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. Химия растительного сырья, 2000, № 4, с. 21—28.
131. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Еськин А.П., Сафонова Л.В., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2137821, Бюлл. изобр. № 26, 1999.
132. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2142489, Бюлл. изобр. № 34, 1999.
133. Левданский В.А. Вестник КрасГУ, Естественные науки, 2003, № 2, с. 67—73.
134. Левин Э.Д., Репях С.М. Переработка древесной зелени. М.: Лесная пром-сть, 1984, 120 с.