

## CATALYTIC CHEMISTRY OF PLANT BIOMASS

B. N. KUZNETSOV

*Modern state of research in the chemical processing of renewable plant raw materials and actual directions in the development of improved and novel methods for producing organic products and synthetic fuels from wood biomass are considered.*

**Рассмотрены современное состояние исследований в области химической переработки возобновляемого растительного сырья и перспективные направления в совершенствовании известных и создании новых методов получения органических продуктов и синтетических топлив из древесной биомассы.**

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Б. Н. КУЗНЕЦОВ

Красноярский государственный университет

### ВВЕДЕНИЕ

Мировые запасы ископаемого органического сырья, представленного нефтью, природным газом и углем, огромны, но рано или поздно они будут исчерпаны. По существующим оценкам месторождений, запасов нефти и газа вряд ли хватит до середины следующего века, а угольные месторождения будут истощены примерно через 200 лет. В качестве альтернативы ископаемым топливам все шире применяются возобновляемые источники энергии и органического сырья. Важнейшее из них – растительное сырье, образующееся в процессе фотосинтеза. В целом на планете синтезируется около 200 млрд т древесной биомассы в год, что значительно превышает ежегодную мировую добычу нефти, природного газа и угля, вместе взятых.

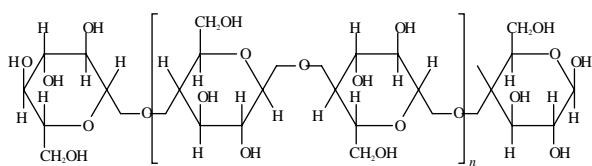
Компоненты древесины – весьма ценное химическое сырье, из которого можно получить не только все продукты нефтехимического синтеза, но и уникальные соединения, например биологически активные вещества [1]. Перспективной областью использования древесного сырья является производство синтетических топлив. В странах с большими ресурсами растительной биомассы уже сейчас осуществляется опытно-промышленная реализация некоторых процессов термохимической и микробиологической переработки биомассы в спирты, жидкие и газообразные топлива [2]. Однако многие из применяемых в настоящее время процессов химической переработки древесного сырья уступают по производительности известным технологиям нефтепереработки и нефтехимии, требуют крупногабаритного оборудования и повышенных энергетических затрат. Для преодоления указанных недостатков при химической переработке древесины все шире применяются катализаторы, которые ускоряют химические превращения, увеличивают выход целевого продукта и уменьшают вредные выбросы [3, 4]. Преимуществом использования катализаторов является и то, что указанные эффекты достигаются без дополнительных затрат энергии.

Методы каталитического воздействия заложены в традиционных способах химической переработки древесины, прежде всего в крупнотоннажных процессах делигнификации с целью получения целлюлозы и бумаги, а также в процессах гидролиза, используемых для получения фурфурола, этанола, кормовых дрожжей. Достижения органического и ферментативного катализа используются в синтезе разнообразных органических соединений и веществ

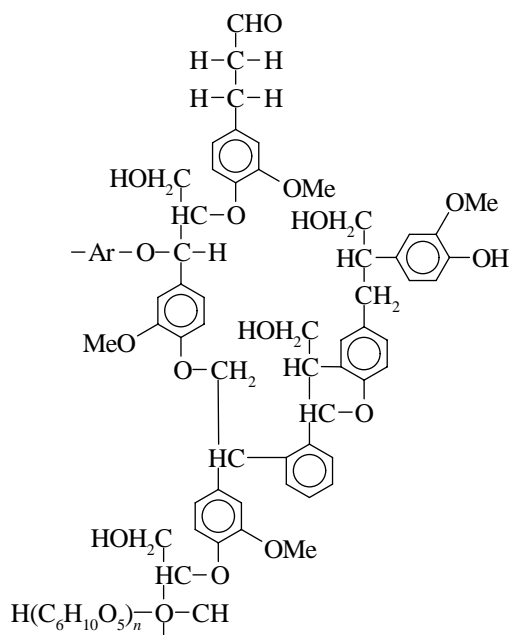
из компонентов древесной биомассы. При выборе оптимальных приемов и методов осуществления каталитических превращений древесного сырья необходимо учитывать особенности структуры, строения и реакционную способность составляющих его компонентов.

## СОСТАВ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОМАССЫ

Древесина различных пород состоит из целлюлозы (40–50%), лигнина (16–33%), гемицеллюлоз (15–30%), экстрагируемых веществ и неорганических примесей [1]. Целлюлоза является линейным полисахаридом, построенным из звеньев  $C_6H_{10}O_5$ , и имеет следующую структуру:

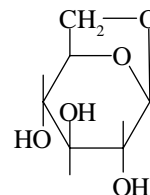


Цепочки, содержащие до 10 000 глюкозидных звеньев, стянуты в пучки посредством водородных связей. Перекрученные пучки образуют так называемые фибриллы, которые посредством гемицеллюлозных и лигниновых компонентов как бы склеены друг с другом в единую жесткую структуру. Гемицеллюлозы – разветвленные полисахариды, в основном построенные из звеньев  $C_5H_8O_4$  с более короткими, чем у целлюлозы, цепочками. Лигнин не является карбогидратным полимером. Как полагают, ароматическая структура лигнина состоит из комбинации фенилпропановых структурных единиц, которые связаны друг с другом посредством эфирных и углерод-углеродных связей в соответствии со схемой:



Из функциональных групп в лигнине преобладают метоксильные и фенольные. Древесина и ее компоненты подвергаются различным химическим превращениям уже при относительно невысоких температурах. Карбогидратные компоненты древесины (целлюлоза и гемицеллюлозы) более реакционноспособны, чем лигнин. Гидроксильные группы целлюлозы легко вступают в реакции нитрования, ацетилирования, ксантогенирования, этерификации. Они могут быть заменены на  $NO_2$ ,  $NH_2$ , галогены или окислены с образованием альдегидных и карбоксильных групп. Гидроксильный водород может обмениваться на катионы металлов.

Процессы химической переработки древесины преследуют, как правило, две основные цели: либо выделение отдельных компонентов древесины (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, биологически активных веществ и т.д.), либо деполимеризацию древесной биомассы с получением низкомолекулярных продуктов: сахаров, фенолов, фурфурола, ароматических и алифатических углеводородов и прочих уникальных соединений, например лево-глюкозана, молекула которого имеет следующее строение:



Общее количество известных к настоящему времени продуктов химической переработки древесины превышает 2500.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

### Гидролиз древесины

Для получения органических веществ из древесины применяются каталитические процессы, указанные на схеме 1 [3]. В настоящее время в промышленности используется преимущественно гидролиз древесины в присутствии серной кислоты как катализатора. Механизм реакций кислотного типа включает в качестве ключевой стадии перенос протона на молекулу органического субстрата. Серная кислота адсорбируется на карбогидратах древесины с образованием оксониевых соединений. Распад последних позволяет получить низкомолекулярные сахара. Процесс кислотного гидролиза целлюлозы при температурах 200–240°C включает следующие стадии: целлюлоза → олигомеры → глюкоза → продукты окисления и деструкции. На схеме 2 представлен набор химических продуктов, получаемых каталитическим гидролизом целлюлозы. Гемицеллюлозы подвергаются кислотному гидролизу легче,

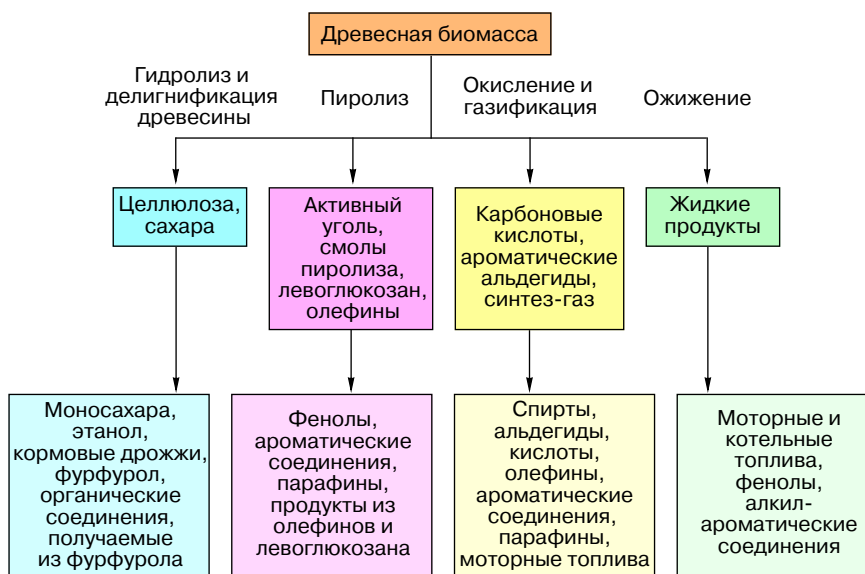


Схема 1.

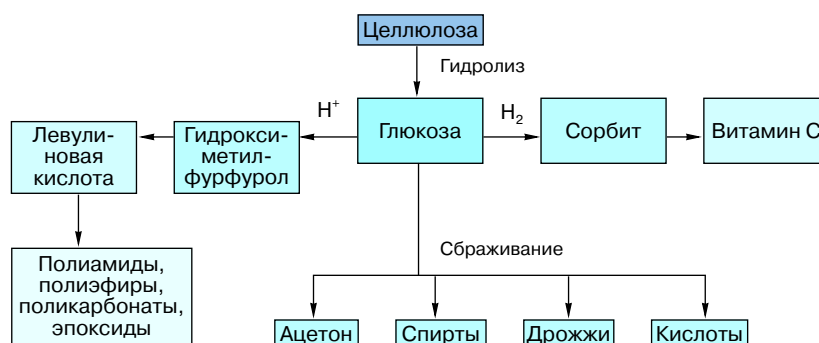
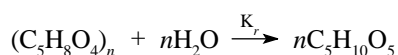
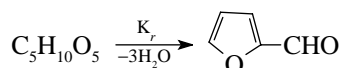


Схема 2.

чем целлюлоза. Получаемые путем гидролиза гемицеллюлоз продукты представлены на схеме 3. Наиболее ценным из них является фурфурол, получаемый посредством следующих реакций гидролиза пентозанов до пентоз:



и дегидратации пентоз до фурфурола:



Вторая стадия является ключевой, поэтому для достижения высокого выхода фурфурола применяют катализаторы (кислоты, соли металлов), обеспечивающие высокую скорость реакции дегидратации пентоз [5].

В последние годы удалось достичь определенного прогресса в повышении эффективности процессов каталитического гидролиза древесины. Например, использование органических растворителей позволяет снизить концентрацию кислотного катализатора, а также температуру процесса до 40–60°C, повысить выход сахаров. Применяя различные катализаторы, можно регулировать состав продуктов превращения древесины при ее обработке водяным паром. В работах автора с сотрудниками установлена возможность получения значительных количеств левоглюкозенона из древесины осины, целлюлозы и глюкозы при обработке паром в присутствии катализаторов (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, сульфаты переходных и непереходных металлов). Реакционноспособный левоглюкозенон легко превращается в другие органические соединения в соответствии со схемой 4.

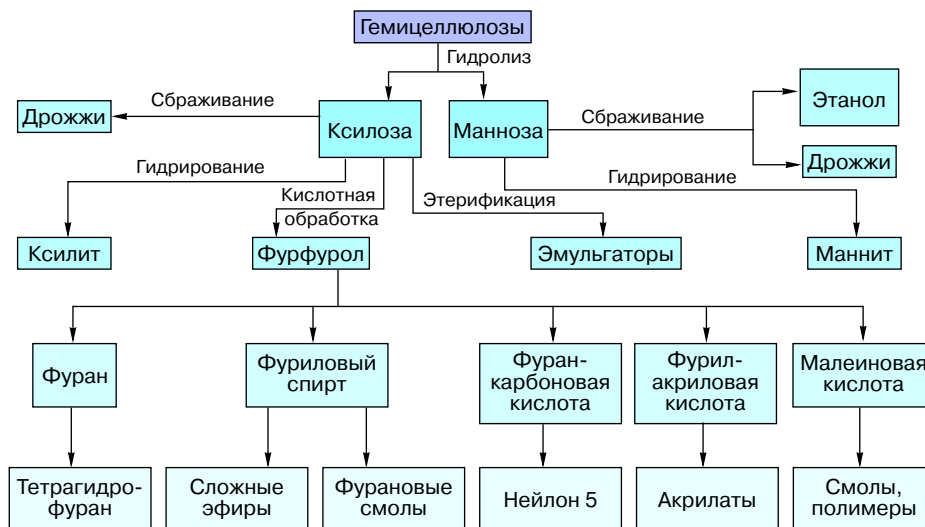


Схема 3.

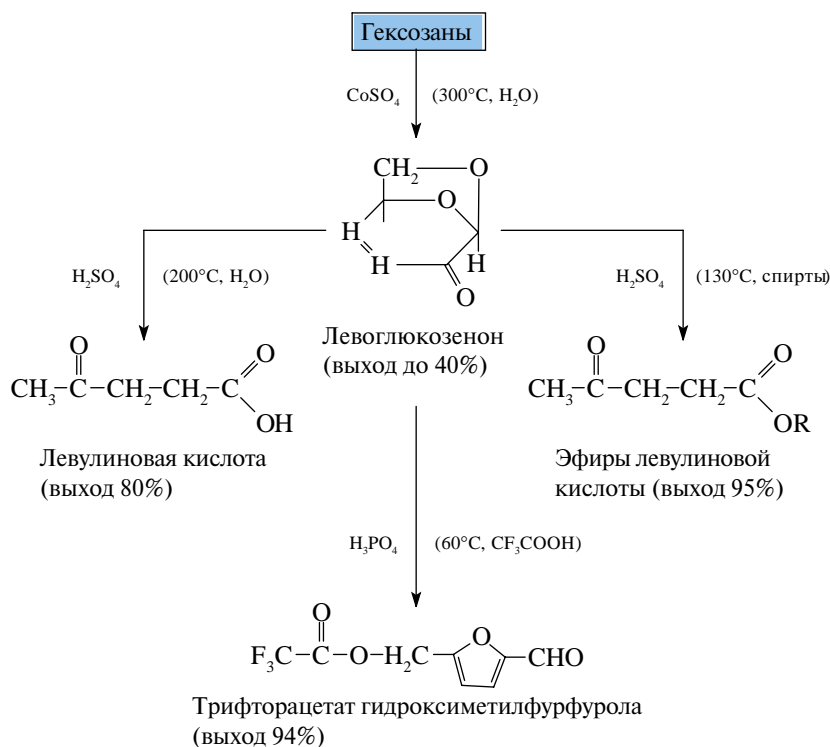
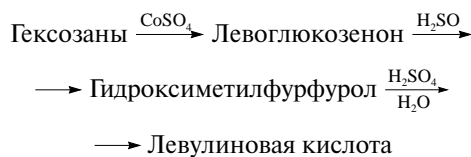


Схема 4.

Для изучения механизма превращения использовали кинетические методы, состав продуктов устанавливали методами хроматографии, ядерного магнитного резонанса, хроматомасс-спектрометрии. Установлена последовательность протекания реакций при синтезе левулиновой кислоты из гексозанов:



Левулиновая кислота, ее соли и эфиры применяются в пищевой, медицинской и косметической

промышленности, а также в качестве полупродуктов для органического синтеза.

## Делигнификация древесины

Сущность процессов делигнификации сводится к удалению лигнина из древесной биомассы с получением целлюлозы [6]. Наиболее крупномасштабное направление использования древесных целлюлоз — это производство бумаги и картона, а также различных химических производных целлюлозы. В настоящее время разрабатываются новые, более приемлемые в экологическом плане технологии получения целлюлозы, в частности основанные на методах окислительной делигнификации древесины кислородом в среде едкого натра или соды (кислородно-щелочная и кислородно-содовая делигнификация). Процесс делигнификации древесины наиболее дешевым и экологически чистым реагентом — молекулярным кислородом отличается такими преимуществами, как отсутствие дурнопахнущих серосодержащих газовых выбросов, низкая токсичность сточных вод, более легкая отбелка целлюлозы на последующей стадии.

К настоящему времени имеются примеры использования катализаторов для интенсификации процессов кислородной делигнификации древесины. Они показывают, что в присутствии некоторых металлокомплексных катализаторов ускоряется делигнификация древесины и не происходит интенсивной деструкции целлюлозы. В частности, добавление *o*-фенантролина в количестве 0,1–0,3% от массы сухой древесины в условиях кислородно-щелочного процесса увеличивает в два-три раза скорость делигнификации древесины. Ускорение делигнификации наблюдалось и в присутствии комплексов кобальта с аминокислотами лигандами, а также ферроцианид-ионов и добавок, предотвращающих деструкцию целлюлозы (спирты, амины, эфиры и др.). Однако при отсутствии стабилизаторов хлориды никеля и кобальта ускоряют деструкцию целлюлозы в условиях кислородной делигнификации древесины.

Кислородно-щелочная отбелка технических целлюлоз в отличие от кислородно-щелочной делигнификации уже используется в возрастающих масштабах в целлюлозно-бумажной промышленности. Она позволяет избежать образования токсичных хлорсодержащих соединений, которые присутствуют в значительном количестве в сточных водах целлюлозно-бумажных производств, использующих хлорные методы отбелки. Получены данные о том, что степень удаления остаточного лигнина при кислородно-щелочной отбелке целлюлозы возрастает в присутствии небольших количеств соединений молибдена или вольфрама, комплексов  $\text{Co}^{2+}$  с основанием Шиффа. Однако катионы многих переходных металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), не стабилизированные прочно координированными ор-

ганическими лигандами, усиливают деструкцию целлюлозы. Хотя пероксид водорода является более дорогим по сравнению с молекулярным кислородом реагентом, высокая эффективность его действия делает актуальной разработку промышленных методов пероксидной отбелки целлюлозы. При отсутствии катализаторов пероксид водорода реагирует с лигнином лишь при температурах не ниже 80–100°C и концентрации в растворе не менее 20%. Однако делигнифицирующее действие  $\text{H}_2\text{O}_2$  усиливается в присутствии некоторых катализаторов. В частности, отбелку лигноцеллюлозного материала можно осуществить при температуре 50°C в присутствии каталитически активных ионов металлов (W, Mo, Cr, Os, Se).

## Пиролиз биомассы

Пиролиз древесины с давних пор использовался для производства древесного угля и угольных адсорбентов. В последнее время возрос интерес к получению из древесного сырья жидких и газообразных продуктов методами пиролиза. Гемичеселлюлозы первыми подвергаются термической деструкции в интервале температур 170–260°C, затем идет распад целлюлозы (240–350°C) и лигнина (280–500°C). Гемичеселлюлозы дают при разложении меньше смолы и больше газа, чем целлюлоза. При термораспаде лигнина выше выход ароматических соединений, причем лигнин — ключевой компонент, на основе которого образуются высокомолекулярные смолы. Пиролиз целлюлозы, как обычно считают, протекает по параллельным реакциям, одна из которых является процессом дегидратации с образованием угля и малых молекул, а другая — реакцией деполимеризации, приводящей к образованию левоглюкозана и смолы в соответствии со схемой 5.

Левоглюкозан может полимеризоваться, давая уголь и малые молекулы, или подвергаться дальнейшему крекингу с образованием метана, водорода и воды. Образовавшиеся смолы могут быстро испариться, если скорость нагрева высока, или превратиться в уголь при малых скоростях нагрева.

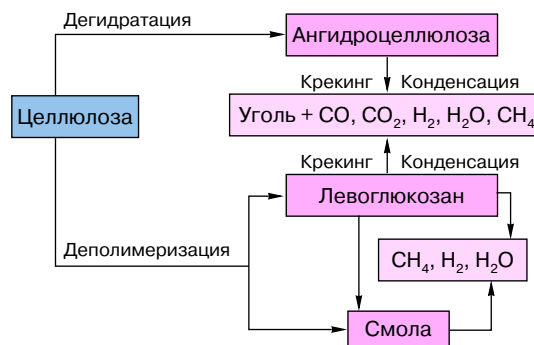


Схема 5.



Во многих работах последних лет показаны возможности регулирования продуктов пиролиза древесной биомассы путем подбора соответствующих катализаторов (схема 6).



Схема 6.

Предполагается, что катализаторы кислотного типа ускоряют реакции дегидратации. Образующиеся при этом соединения с альдегидными группами конденсируются в высокомолекулярные вещества, что в конечном счете приводит к повышенному выходу древесного угля. Разработанный автором с сотрудниками метод окислительного пиролиза измельченного твердого топлива в кипящем слое частиц катализатора окисления позволяет с более высокой (в три раза) производительностью осуществлять получение активных углей из древесного сырья по сравнению с традиционными методами пиролиза [7]. Вследствие окисления летучих продуктов, выделяющихся при пиролизе измельченной биомассы, удается полностью исключить образование смол пиролиза и вредных выбросов. Процесс осуществляется в автотермическом режиме, то есть не требует дополнительного подвода тепла, так как необходимая температура поддерживается за счет теплового эффекта реакций каталитического окисления летучих веществ биомассы.

### Газификация биомассы

Поскольку карбогидраты биомассы  $[C_6(H_2O)_5]_n$  содержат много кислорода и влаги, в процессе газификации требуется гораздо меньше водяного пара, чем при газификации ископаемых углей. Реакцию окислительной газификации растительной биомассы осуществляют в автотермическом режиме, добавляя кислород или воздух.

В последнее время возрос интерес к исследованию каталитической газификации биомассы. Обнаружено, что щелочные катализаторы (карбонаты натрия, калия и др.) значительно повышают выход синтез-газа при газификации биомассы водяным паром в интервале температур 550–750°C. Карбонаты натрия и калия являются также эффективными катализаторами газификации древесных углей диоксидом углерода. Соли переходных металлов, хотя и проявляют высокую активность на начальной стадии реакции, дезактивируются в ходе процесса.

Используются различные приемы осуществления процессов каталитической газификации биомассы. Газификация механических смесей растительной биомассы и катализатора отличается технической простотой, но менее эффективна по сравнению с другими приемами каталитической газификации вследствие ограниченной поверхности контакта гетерогенного катализатора с твердым сырьем. Исключения составляют механические смеси на основе катализаторов, способных плавиться или возгораться при температуре процесса. Развитая поверхность контакта достигается путем формирования в пористой структуре биомассы высокодисперсных частиц катализатора. В частности, для введения катализаторов в состав древесного угля применяли пиролиз древесины тополя с введенными ионным обменом катионами K, Ca, Mg, Co, Ni. В газификации древесного угля CO<sub>2</sub> при температуре 800°C катализаторы располагались по активности в ряду Co > Ca > Ni > Mg–K–Na > Cu. Наиболее высокую активность проявлял кобальтовый катализатор, подвергнутый пиролизу при температуре 600°C и содержащий частицы металлического кобальта в матрице древесного угля.

Предложен способ газификации древесины, основанный на паровом крекинге летучих веществ древесины в неподвижном слое алюмоникелевого катализатора. При этом выход газообразных продуктов повышается с 50 до 90% по сравнению с некаталитическим процессом. Высокое отношение H<sub>2</sub>/CO (1,96) дает возможность использовать продуцируемый синтез-газ для получения метанола без стадии конверсии CO водяным паром.

Представляются перспективными процессы окислительной газификации измельченной растительной биомассы в псевдооживленном слое катализатора окисления. На этой основе возможно создание комбинированных процессов переработки биомассы с одновременным получением топливного газа или синтез-газа, а также пористых углеродных материалов в соответствии со схемой 7.

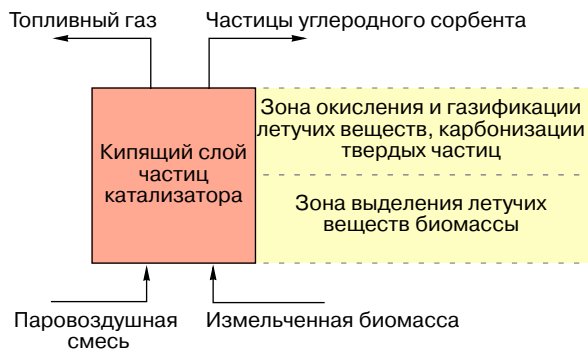


Схема 7.

Возможность реализации этого комбинированного процесса подтверждена в работах автора с сотрудниками при изучении термокаталитических превращений гидролизного лигнина в кипящем слое частиц Al–Cr–Cu оксидного катализатора.

### Ожигание древесины и лигнина

Создание экономичных способов получения жидких углеводородных смесей из древесных отходов позволит решить проблему их утилизации и достичь экономии нефтяного сырья. Перспективные направления получения жидких топлив связаны с разработкой процессов каталитического восстановления растительной биомассы и ее компонентов водородом, монооксидом углерода и другими восстановителями.

Фенольная фракция жидких продуктов может применяться в качестве заменителя фенолов, а углеводородные компоненты — как котельное топливо или компонент моторных топлив в соответствии со схемой 8.

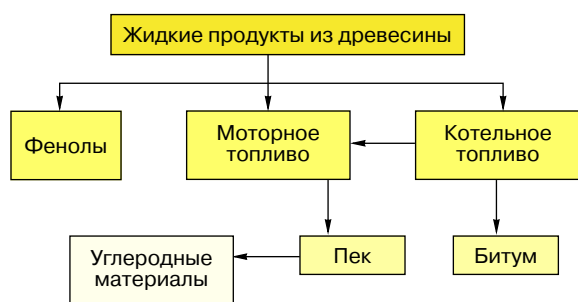
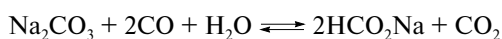


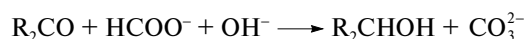
Схема 8.

Тяжелые фракции жидкого топлива могут перерабатываться аналогично тяжелым нефтяным остаткам с получением битумов, пек, углеродных материалов. С экономической точки зрения реакции декарбонизации древесных углеводов с выделением CO<sub>2</sub> более предпочтительны для процесса ожигания биомассы, чем реакции гидрирования с образованием H<sub>2</sub>O. Последние требуют больших затрат дорогостоящего водорода на удаление в виде воды содержащегося в биомассе кислорода.

Процессы ожигания древесного сырья в водной среде под давлением CO или синтез-газа подробно исследованы в последнее время. Катализаторами этих реакций являются соединения щелочных и щелочноземельных металлов, кобальта, никеля и ряда других. Предполагается, что каталитический эффект при использовании CO в качестве восстановителя достигается вследствие образования при повышенных давлениях (10–40 МПа) формиатов, являющихся восстанавливающими агентами:



Формиат-ионы могут восстанавливать карбонильные и другие кислородсодержащие группы в щелочной среде



Эта реакция способствует деполимеризации растительных полимеров.

В выполненных с участием автора работах обнаружено, что расплавы смесей формиатов и щелочей обеспечивают эффективное ожигание древесины даже при атмосферном давлении. Максимальный выход масел (15 вес. %) достигается при ожигании древесины или расплавом HCO<sub>2</sub>Na/KOH при температуре 480°C. Содержание кислорода в образующихся жидких продуктах составляет 12,6 вес. %.

### Новые методы утилизации древесных отходов и безотходной переработки древесного сырья

При химической и механической переработке древесины образуются значительные количества отходов в виде лигнина, древесной коры и зелени, древесных остатков. К настоящему времени предложены и реализуются различные методы утилизации древесных отходов в ценные продукты. На схеме 9 представлены различные направления использования технических лигнинов [8].

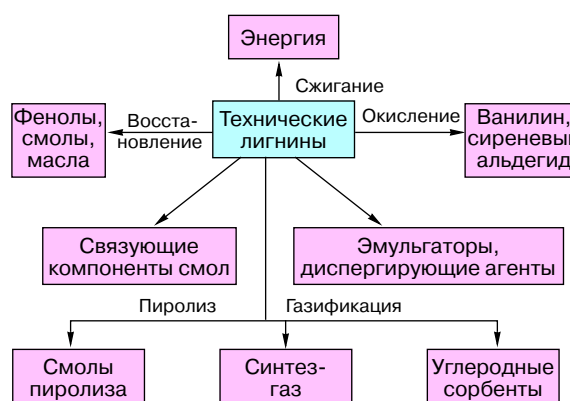


Схема 9.

При комплексной переработке древесной зелени хвойных пород деревьев удается получить широкий набор продуктов на основе биологически активных веществ (схема 10) [9].

Полученные продукты находят применение в медицине, парфюмерно-косметической промышленности, в качестве кормовых добавок. Для утилизации отходов древесной биомассы перспективно использование аппаратов с кипящим слоем катализатора окисления. На схеме 11 приведены возможные области их применения с целью получения газообразного топлива, синтез-газа и углеродных продуктов.

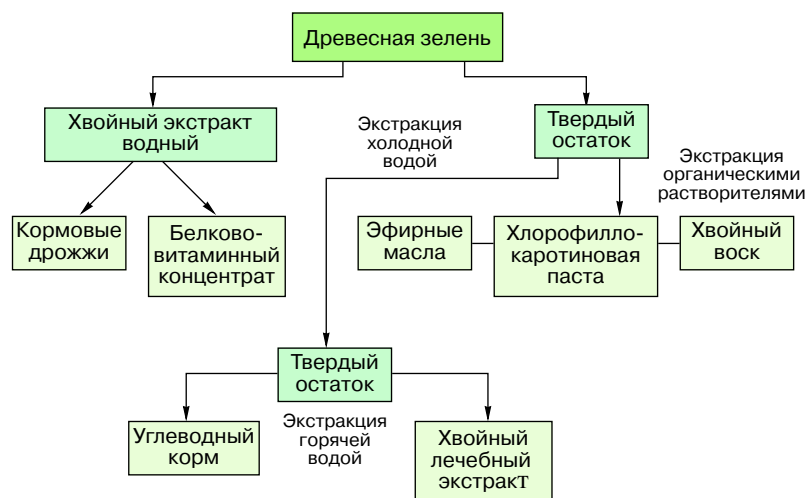


Схема 10.

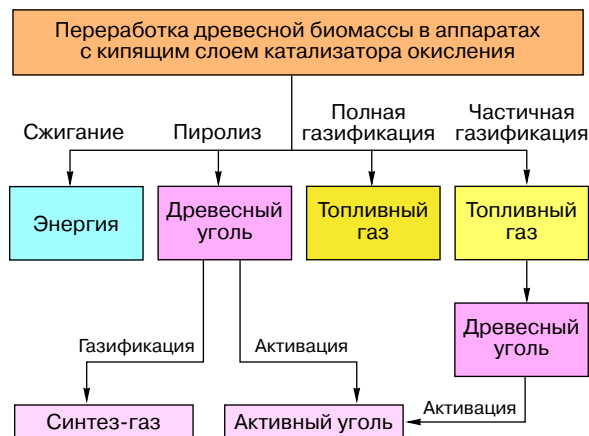


Схема 11.

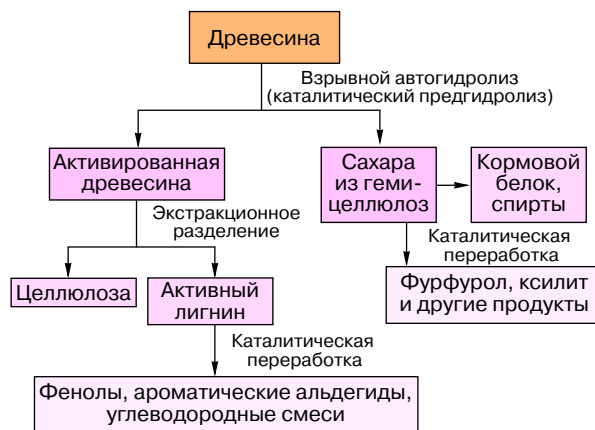


Схема 12.

В настоящее время разрабатываются новые технологии безотходной переработки древесины с получением целлюлозы в качестве основного продукта. Одна из них основана на использовании метода взрывного автогидролиза (схема 12).

Ослабление связей в лигноуглеводном комплексе древесины вследствие воздействия органических кислот, образующихся в ходе процесса, а также разрыхление древесной структуры при быстром сбросе давления водяного пара облегчают процесс разделения целлюлозы и лигнина. Кроме того, образующийся при этом низкомолекулярный лигнин является химически активным и может с успехом использоваться в качестве заменителя фенолов или перерабатываться в другие ценные продукты. Образующиеся при гидролизе гемицеллюлоз сахара являются сырьем для биохимической переработки.

Производство целлюлозы с полной утилизацией других компонентов древесины достигается при использовании технологии сольволизной делигнификации водноорганическими или органическими растворителями в присутствии кислотных или щелочных катализаторов. В качестве органических растворителей применяют уксусную кислоту, бутанол, фенолы. В оптимальных условиях процесса можно получить из древесины осины техническую целлюлозу с выходом 45–50% и содержанием лигнина 1,2%. После сольволизной обработки древесины органический растворитель содержит продукты деструкции лигнина и гемицеллюлоз, представленные высокомолекулярными соединениями, низкомолекулярными кислотами, фенолами и нейтральными соединениями. Часть этих веществ возвращается в цикл в качестве делигнифицирующих агентов, оставшаяся часть является ценным сырьем для получения химических продуктов.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные примеры иллюстрируют широкие потенциальные возможности органического катализа для повышения эффективности известных и создания нового поколения более совершенных процессов переработки растительной биомассы. Для повышения экологической чистоты и экономической эффективности крупнотоннажных процессов химической переработки древесины создаются новые методы каталитической делигнификации древесины и отбелки целлюлозы, совершенствуются процессы гидролиза растительного сырья путем использования более эффективных катализаторов и технологических режимов процесса, осваиваются каталитические методы утилизации лигнина и других побочных продуктов, регенерации химикатов, очистки сточных вод и газовых выбросов. Интегрирование каталитических процессов позволяет обеспечить безотходную переработку древесного сырья.

Существующие оценки свидетельствуют об экономической целесообразности производства жидких и газообразных топлив из растительных отходов взамен нефтяного сырья, а также метанола путем газификации биомассы особенно для стран, обладающих большими ресурсами растительной биомассы.

Успешное развитие органического катализа за последние десятилетия привело к созданию эффективных катализаторов для реакций различного типа. К ним относятся растворенные и гетерогенизированные металлокомплексы, ультрадисперсные катализаторы на основе соединений переходных металлов, полифункциональные и ферментативные каталитические системы. При использовании этих катализаторов можно достичь безотходной переработки древесной биомассы с получением наряду с традиционной продукцией целлюлозно-бумажных, гидролизных и лесохимических производств широкого ассортимента продуктов тонкого органическо-

го синтеза, включая биологически активные вещества и медицинские препараты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Фенгел Д., Вегенер Г.* Древесина: химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесн. пром-сть, 1988.
2. *Бойлс Д.* Биоэнергия: технология, термодинамика, издержки. М.: Агропромиздат, 1987.
3. *Кузнецов Б.Н.* Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990.
4. *Кузнецов Б.Н.* Органический катализ: Учеб. пособие. Ч. 2. Катализ в процессах химической переработки угля и биомассы. Красноярск: КГУ, 1986.
5. *Морозов Е.Ф.* Производство фурфурола: вопросы катализа и новые виды катализаторов. М.: Лесн. пром-сть, 1988.
6. *Никитин В.М.* Теоретические основы делигнификации. М.: Лесн. пром-сть, 1981.
7. *Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е.* Новые подходы в переработке твердого органического сырья. Красноярск: ИХПОС СО РАН, 1991.
8. *Чудаков М.И.* Промышленное использование лигнина. М.: Лесн. пром-сть, 1983.
9. *Левин Э.Д., Репях С.М.* Переработка древесной зелени. М.: Лесн. пром-сть, 1984.

\* \* \*

Борис Николаевич Кузнецов, доктор химических наук, профессор, специалист в области химического катализа, каталитической химии ископаемых углей и растительной биомассы, каталитического синтеза и превращений углеводов, зав. кафедрой органической химии Красноярского государственного университета, директор Института химии природного органического сырья Сибирского отделения РАН. Автор пяти книг и монографий, 300 научных публикаций, 30 авторских свидетельств и патентов, трех учебных пособий.