

УДК 634.986:582.632

Получение химических продуктов из древесины березы методами каталитического окисления и кислотного катализа

Б. Н. КУЗНЕЦОВ¹, С. А. КУЗНЕЦОВА², В. Г. ДАНИЛОВ¹, В. Е. ТАРАБАНЬКО¹¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)²Красноярский государственный университет, проспект Свободный, 79, Красноярск 660049 (Россия)

(Поступила 20.04.04; после доработки 02.06.05)

Аннотация

Большое количество гемицеллюлоз и высокая плотность древесины березы затрудняют применение традиционных технологий для ее переработки в целлюлозу. Использование каталитических кислотных и окислительных превращений карбогидратов и лигнина березовой древесины позволяет получить ряд ценных органических продуктов. Изучено влияние температуры, состава реакционной среды, гидромодуля, продолжительности процессов, природы катализатора на выход продуктов кислотного предгидролиза древесины березы, ее каталитической делигнификации в среде уксусная кислота – пероксид водорода и каталитического окисления молекулярным кислородом в щелочной среде. Предложены технологические схемы комплексной, экологически безопасной переработки березовой древесины в ксилозу, микрокристаллическую целлюлозу, левулиновую кислоту, ванилин, сиреневый альдегид, фенольные вещества, использующие разработанные процессы каталитического окисления и кислотного катализа.

ВВЕДЕНИЕ

Россия обладает огромными ресурсами низкосортной лиственной древесины, представленной березой и осиной и другими породами. В Сибири сосредоточена значительная часть березовых лесов России, причем только в Красноярском крае запасы древесины березы составляют 1.2 млрд м³ [1].

Березовая древесина отличается от других пород деревьев наличием большого количества гемицеллюлоз (массовая доля до 30 %) и высокой плотностью древесины, что затрудняет применение традиционных технологий для ее переработки в целлюлозу. Это обстоятельство делает актуальным постановку исследований по созданию новых методов получения целлюлозы из березовой древесины. С учетом наличия в древесине березы значительных количеств пентозанов экономически целесообразно осуществлять ее комплексную переработку с предварительным выделением ксилозы в качестве одного из целевых про-

дуктов. Промышленное производство ксилита, получаемого гидрированием ксилозы, постоянно растет за счет расширения его применения в пищевой промышленности [2]. Ксилит вдвое слаще сорбита и обладает активным нормализующим действием на фармакологические функции человека.

В традиционных крупнотоннажных процессах целлюлозно-бумажной и биохимической промышленности используется преимущественно целлюлозная составляющая древесины. Однако и другие основные компоненты древесины (гемицеллюлозы и лигнин) могут перерабатываться в малотоннажные химические продукты, пользующиеся высоким спросом, хотя примеры таких производств пока немногочисленны. В частности, производится фурфурол, ксилоза, ксилит из древесины березы, а также ванилин из щелоков сульфатных производств целлюлозы.

В последние годы предложены каталитические методы получения других ценных химических продуктов из древесного сырья.

Каталитическим окислением лигнина хвойных пород в щелочной среде получают ванилин, а из лигнинов лиственных пород деревьев наряду с ванилином и сиреневый альдегид [3, 4]. Как известно, ванилин находит широкое применение в пищевой промышленности. Сиреневый альдегид может служить сырьем для производства триметоприма – основного компонента многих антибактериальных препаратов типа бисептола, бактрима и др. [5].

Кислотно-каталитическими превращениями целлюлозы получают левулиновую кислоту [6, 7]. Левулиновая кислота и ее производные используются в пищевой, парфюмерно-косметический и фармацевтической отраслях, для производства современных полимерных материалов [8, 9].

Предложены экологически безопасные методы получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из опилок осины и пихты, использующие смесь пероксида водорода и уксусной кислоты в качестве делигнифицирующего агента [10, 11]. Микрокристаллическая целлюлоза находит широкое применение в различных областях: в медицине, фармакологии, пищевой, парфюмерно-косметической промышленности, в производстве сорбентов, эмульсий, красок, полимерных покрытий [12].

Цель настоящей работы – изучение каталитических кислотных и окислительных превращений основных компонентов древесины березы и подбор условий, обеспечивающих при ее переработке максимальный выход кислоты, ароматических альдегидов и микрокристаллической целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали опилки древесины березы средней стволовой части (фракция 2–5 мм). Состав исходной березовой древесины, % от массы абсолютно сухой древесины: целлюлоза 41.3, лигнин 19.9, гемицеллюлозы 30.3, экстрактивные вещества 6.8. Исходное сырье предварительно высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы.

Предгидролиз древесины растворами H_2SO_4 (массовая доля 1–32 %) проводили в реакторе из нержавеющей стали при темпе-

ратурах 60–98 °С. Гидролизат отфильтровывали, лигноцеллюлозный остаток промывали водой до нейтральной реакции, высушивали и определяли потерю массы.

Процесс делигнификации древесины березы осуществлялся в реакторе из нержавеющей стали в интервале температур 120–140 °С и продолжительности 1–3 ч при варьировании гидромодуля от 7.5 до 15. Делигнифицирующие растворы готовились из уксусной кислоты (концентрация 30 %) и пероксида водорода (концентрация 35 %) при мольном отношении H_2O_2/CH_3COOH от 0.1 до 0.5. В качестве катализатора применяли H_2SO_4 (2.0 % от массы абсолютно сухой древесины) и TiO_2 (0.5 % от массы а. с. д.).

Анализ полученного волокнистого продукта на содержание целлюлозы и лигнина проводили по стандартным методикам [13].

Окисление получаемого лигноцеллюлозного продукта и исходной древесины проводили в металлическом реакторе с интенсивным перемешиванием при 170 °С в водно-щелочном растворе под давлением кислорода по методике [3]. Для повышения выхода ароматических альдегидов применяли катализаторы на основе гидроксида меди. Ванилин и сиреневый альдегид определяли методом газожидкостной хроматографии, выход целлюлозы – весовым методом, содержание лигнина в ней – сернокислотным методом.

Конверсию целлюлозы в левулиновую кислоту осуществляли в металлическом автоклаве вместимостью 1 л при 170–180 °С в течение 3 ч в присутствии 2 % H_2SO_4 . Полученный гидролизат отделяли от осадка гуминовых веществ фильтрованием и нейтрализовали известковым молоком. Осветленный гидролизат, содержащий 4–4.5 % левулиновой кислоты, упаривали в роторном вакуумном испарителе при 80–90 °С и давлении до 20 мм рт. ст. до образования смолообразного продукта. Левулиновую кислоту и летучие примеси отделяли от смол перегонкой в вакууме (4–5 мм рт. ст.) Окончательную очистку левулиновой кислоты проводили двукратной направленной кристаллизацией.

Побочные и промежуточные органические соединения анализировали на хромато-масс-спектрометре Hewlett-Packard GCD Plus.

ТАБЛИЦА 1

Влияние гидромодуля и продолжительности процесса делигнификации древесины березы на выход целлюлозного продукта и содержание в нем основных компонентов (температура 120 °С, массовая доля, %: H₂O₂ 4.2, CH₃COOH 25.8, H₂SO₄ 2)

| Выход* и состав** продукта, % | Гидромодуль делигнификации | | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 7.5 | | 10 | | 15 | |
| | при продолжительности процесса, ч | | | | | |
| | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| Выход | 65.3 | 57.1 | 53.4 | 49.7 | 52.1 | 49.2 |
| Состав: | | | | | | |
| целлюлоза | 57.8 | 65.3 | 53.4 | 49.7 | 52.1 | 49.2 |
| лигнин | 6.1 | 3.7 | 1.8 | 1.4 | 1.5 | 0.7 |

* От массы абсолютно сухой древесины.

** От массы абсолютно сухого твердого продукта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитическое окисление древесины березы пероксидом водорода в среде уксусной кислоты

В ранее выполненном исследовании закономерностей каталитической окислительной делигнификации древесины пихты смесью пероксид водорода – уксусная кислота установлено, что оптимальная концентрация сернокислотного катализатора составляет 2 % (по массе) [10]. Данную концентрацию H₂SO₄ использовали и при изучении процесса окислительной делигнификации березовой древесины в водном растворе уксусной кислоты.

Для подбора оптимальных условий, обеспечивающих высокий выход целлюлозы с минимальным содержанием остаточного лигнина, изучено влияние температуры, состава реакционной среды, гидромодуля и продолжительности процесса на выход и состав продуктов делигнификации березовой древесины.

В присутствии сернокислотного катализатора значительно снижается содержание остаточного лигнина в получаемой целлюлозе, однако при этом также уменьшается и ее выход. При температуре делигнификации 120 °С и продолжительности процесса 2 ч выход целлюлозного продукта составляет 52.1 %. Он содержит 73.8 % целлюлозы и 1.5 % лигнина. С увеличением температуры до 140 °С выход целлюлозного продукта снижается до 47.8 %

при продолжительности делигнификации 2 ч. Максимальное содержание целлюлозы в твердом продукте (88.2 %) обнаружено после делигнификации при 140 °С в течение 3 ч. Остаточный лигнин в этом образце практически отсутствует и выход целлюлозы составляет 46.8 % от массы а. с. д.

В табл. 1 представлены данные по влиянию гидромодуля процесса делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозного продукта. Как следует из полученных данных, гидромодуль процесса является важным параметром, позволяющим регулировать как выход волокнистого продукта, так и содержание в нем целлюлозы и лигнина. При высоком гидромодуле (10 и 15) образуется целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина. Уменьшение гидромодуля до 7.5 повышает как выход целлюлозного продукта (до 55.4–62.7 %), так и содержание в нем остаточного лигнина (до 2.7–5.7 %). Вероятной причиной повышенного содержания остаточного лигнина является снижение скорости диффузии вследствие роста вязкости раствора [14]. В результате усиливаются процессы конденсации низкомолекулярных продуктов окислительной фрагментации, что может приводить к образованию так называемого псевдолигнина. Кроме того, диффузионные ограничения при доставке окисляющего реагента в межклеточное пространство древесины замедляют процесс окисления лигнина.

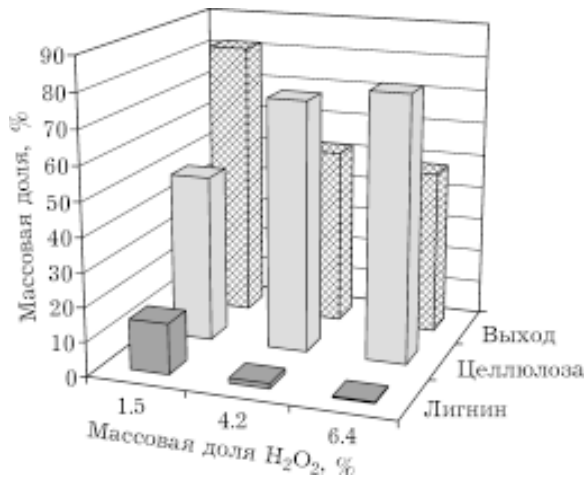


Рис. 1. Влияние концентрации H_2O_2 в делигнифицирующем растворе на выход целлюлозного продукта из древесины березы и содержание в нем целлюлозы и остаточного лигнина. Условия делигнификации: температура $120\text{ }^\circ\text{C}$, гидромодуль 15, массовая доля H_2SO_4 2 %, продолжительность 2 ч.

С ростом концентрации пероксида водорода наблюдается значительное снижение выхода целлюлозного продукта. Объясняется это увеличением концентрации гидропероксид-анионов (HO_2^-), которые способствуют интенсивной окислительной деструкции лигнина в кислой среде [15] и окисляют аморфную часть целлюлозы. Остаточное содержание лигнина в целлюлозном продукте минимально (0,4 %) при использовании делигнифицирующего раствора с концентрацией H_2O_2 6,4 мас. % (рис. 1).

Данные по влиянию концентрации уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе на выход и состав волокнистого продук-

та, полученного из древесины березы при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$, приведены в табл. 2. При повышении концентрации уксусной кислоты от 10 до 50 % возрастает степень делигнификации древесины и снижается выход целлюлозного продукта. Достаточно высокий выход продукта (47,2–53,1 %) с содержанием лигнина от 1,6 до 3,7 % получен при концентрации уксусной кислоты, равной 20 %, и продолжительности процесса делигнификации 2–3 ч. С ростом ее концентрации до 30 % содержание остаточного лигнина уменьшается до 0,7 % после делигнификации в течение 2 ч. В то же время сохраняется высокий выход целлюлозного продукта (49,8 %). Снижение концентрации уксусной кислоты в растворе до 10 % не позволяет достичь приемлемой степени делигнификации древесины.

Для сокращения расхода реагентов в процессе получения целлюлозы предложено добавлять в делигнифицирующий раствор отработанный щелок, регенерация которого включала осаждение и последующее отделение органосольвентного лигнина. Установлено, что его добавление в количестве до 80 % (по объему) не ухудшает показатели процесса делигнификации (табл. 3).

Таким образом, применение регенерируемого щелока в технологическом цикле процесса делигнификации древесных опилок позволяет значительно сократить расход делигнифицирующих агентов – уксусной кислоты и пероксида водорода.

Снижение коррозионного действия делигнифицирующих растворов можно достичь

ТАБЛИЦА 2

Влияние концентрации уксусной кислоты и продолжительности процесса делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозного продукта (температура $120\text{ }^\circ\text{C}$, массовая доля, %: H_2O_2 6,4, CH_3COOH 23,6, H_2SO_4 2; гидромодуль 10)

| Выход* и состав** продукта, % | Концентрация уксусной кислоты в варочном растворе, % | | | | | | | | |
|-------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 10 | | 20 | | 30 | | 40 | | 50 |
| | при продолжительности варки, ч | | | | | | | | |
| | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 |
| Выход | 87,5 | 71,4 | 53,1 | 47,2 | 49,8 | 42,4 | 24,4 | 23,8 | 25,8 |
| Состав: | | | | | | | | | |
| целлюлоза | 47,9 | 58,4 | 74,7 | 80,7 | 76,2 | 81,7 | 84,7 | 82,1 | 83,1 |
| лигнин | 17,8 | 15,7 | 3,70 | 1,63 | 0,69 | 0,38 | 0,90 | 2,26 | 1,70 |

* От массы абсолютно сухой древесины.

** От массы абсолютно сухого целлюлозного продукта.

ТАБЛИЦА 3

Влияние содержания регенерируемого щелока в делигнифицирующем растворе на выход и состав целлюлозного продукта, получаемого из древесины березы (температура 120 °С, гидромодуль 10, продолжительность 3 ч)

| Выход* и состав** продукта, % | Содержание регенерируемого щелока в варочном растворе***, % | | | | | | | |
|-------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Выход | 47.8 | 51.5 | 50.1 | 50.0 | 52.4 | 49.8 | 46.3 | 47.2 |
| Состав: | | | | | | | | |
| целлюлоза | 75.3 | 74.0 | 76.9 | 75.7 | 72.8 | 77.5 | 75.0 | 78.6 |
| лигнин | 4.6 | 6.0 | 7.0 | 3.9 | 4.7 | 4.8 | 5.3 | 3.3 |

* От массы абсолютно сухой древесины.

** От массы абсолютно сухого целлюлозного продукта.

*** Состав исходного щелока, мас. %: H₂O₂ 4.2, CH₃COOH 25.8, H₂SO₄ 2.0.

применением вместо 2 % H₂SO₄ суспензии катализатора TiO₂ 0.5 % (по массе). В его присутствии удается получить химически чистую целлюлозу, не содержащую остаточного лигнина, при температуре делигнификации древесины березы 120 °С, гидромодуле 15, концентрации H₂O₂ 4.2 мас. %, продолжительности процесса 3 ч. Выход целлюлозного продукта составляет 50.5 % от массы а. с. д. Уменьшение гидромодуля процесса до 10 без изменения других параметров повышает выход целлюлозного продукта до 62.8 % (по массе) при одновременном росте содержания остаточного лигнина до 1.8 % (по массе).

Каталитическое окисление древесины березы молекулярным кислородом в водно-щелочной среде

Для оптимизации режимов каталитического окисления березовой древесины в ванилин, сиреневый альдегид и целлюлозный продукт изучено влияние на выход указанных продуктов температуры, гидромодуля и продолжительности окисления. Концентрация катализатора Cu(OH)₂, щелочи и давление кислорода соответствовали использованному в [16].

Обнаружено снижение выхода ароматических альдегидов при уменьшении гидромодуля процесса окисления, очевидно, вследствие диффузионных ограничений. Увеличение вязкости реакционной среды при низком гидромодуле не только затрудняет диффузию реагентов и продуктов реакции, но и может приводить к снижению селективности по ароматическим альдегидам. Известно, что в ус-

ловиях диффузионных ограничений промежуточные продукты окисления (в данном случае ароматические альдегиды) могут подвергаться дальнейшему окислению, вплоть до H₂O и CO₂.

В интервале температур окисления 160–190 °С выход ванилина и сиреневого альдегида проходит через максимум при увеличении продолжительности процесса. Время достижения максимального выхода альдегидов сокращается от 25 до 15 мин при увеличении температуры реакции от 160 до 180 °С. Зависимость максимального выхода ароматических альдегидов от температуры носит экстремальный характер (рис. 2). Суммарный выход ванилина и сиреневого альдегида достигает 43 % (по массе) в расчете на лигнин при 170 °С. Как следует из полученных данных, каталитическое окисление березовой древесины молекулярным кислородом в оптималь-

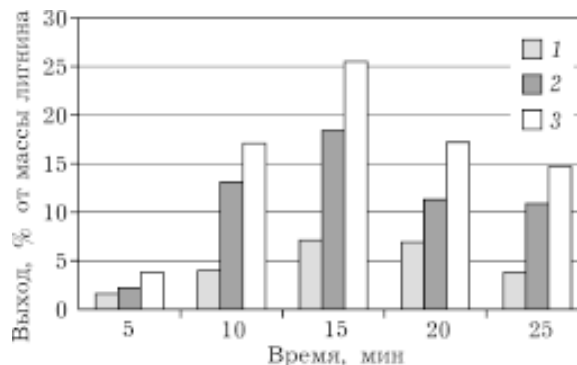


Рис. 2. Влияние продолжительности окисления березовой древесины молекулярным кислородом при 170 °С на выход продуктов: 1 – суммарный; 2 – сиреневый альдегид; 3 – ванилин (50 г/л древесины, 11 г/л Cu(OH)₂, давление O₂ 0.3 МПа, 10 % NaOH).

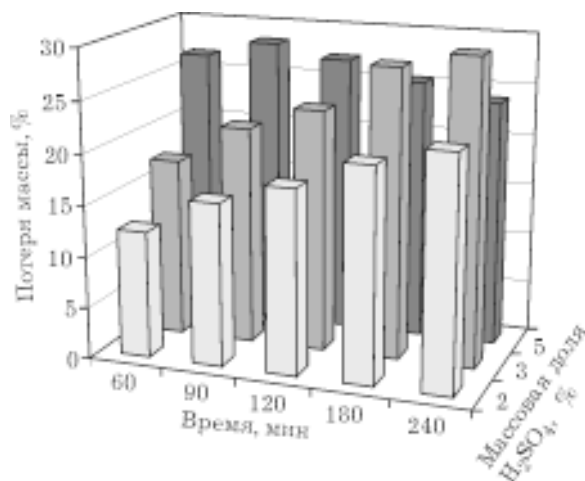


Рис. 3. Влияние концентрации H_2SO_4 и продолжительности процесса предгидролиза при $98\text{ }^\circ\text{C}$ и гидромодуле 10 на потерю массы березовой древесины.

ных условиях позволяет получить до 13 % (по массе) ванилина и 30 % (по массе) 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 [17].

Комплексная переработка древесины березы методами окислительного и кислотного катализа

Как уже отмечалось, отличительной особенностью химического состава древесины березы является большое содержание пентозанов. Их извлечение и дальнейшая переработка позволяют увеличить ассортимент продуктов, получаемых из березовой древесины.

Осуществлен подбор условий кислотного гидролиза древесины березы, обеспечивающих максимальное извлечение пентозанов.

Проведенные исследования показали, что ее гидролиз при $60\text{ }^\circ\text{C}$ не позволяет достичь высокой степени извлечения пентозанов даже при концентрации серной кислоты в растворе 20 %. Выход последних составляет 8–10 % от массы а. с. д. после гидролиза в течение 2–3 ч. Повышение концентрации кислоты до 32 % увеличивает выход пентозанов за указанный промежуток времени до 20–25 % (по массе). Аналогичный эффект достигается с ростом температуры гидролиза березовой древесины до $98\text{ }^\circ\text{C}$ при концентрации серной кислоты 3 % (по массе) и продолжительности процесса 2–3 ч (рис. 3).

Изучено влияние условий предварительного гидролиза березовой древесины на выход ванилина и сиреневого альдегида при ее последующем каталитическом окислении. Приведенные в табл. 4 данные показывают, что снижение выхода альдегидов в результате предгидролиза березовой древесины при $98\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч составляет около 15–18 отн. %. В то же время использование стадии гидролиза позволяет дополнительно получить около 25 % (по массе) пентозанов, а также сократить на 20–25 % расход щелочи при последующем окислении древесины в ароматические альдегиды.

Целлюлозный продукт, полученный окислением березовой древесины при $170\text{ }^\circ\text{C}$, практически не содержит гемицеллюлоз, что позволяет исключить стадию фурфурольного гидролиза при его кислотной конверсии в леволиновую кислоту. При температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации сернокислотного катализатора 2 % выход леволиновой кислоты достигает 32 % (по массе) в расчете на целлюлозу (табл. 5). С учетом потерь на стадиях выделения и очистки леволиновой кислоты это со-

ТАБЛИЦА 4

Влияние условий предгидролиза на выход ароматических альдегидов из гидролизованной древесины березы

| Массовая доля H_2SO_4 , % | Температура предгидролиза, $^\circ\text{C}$ | Потеря массы на стадии предгидролиза, % | Выход продуктов на стадии окисления при $170\text{ }^\circ\text{C}$, мас. % | |
|-----------------------------|---|---|--|--------------------|
| | | | Ванилин | Сиреневый альдегид |
| 2 | 98 | 22.6 | 4.5 | 14.5 |
| 3 | 98 | 28.2 | 5.5 | 17.7 |
| 5 | 98 | 28.3 | 3.8 | 12.6 |
| 32 | 60 | 25.9 | 5.2 | 16.4 |

ТАБЛИЦА 5

Выход левулиновой кислоты при кислотной конверсии целлюлозного продукта, полученного окислением древесины березы при 170 °С. Условия конверсии: температура 180 °С, массовая доля сернокислотного катализатора 2 %, гидромодуль 8

| Параметр | Продолжительность процесса, ч | | | | | |
|--|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 2.5 | 3 | 3.5 | 4 |
| Выход левулиновой кислоты, % от массы сырья | 9.3 | 23.5 | 31.6 | 32.7 | 30.9 | 25.4 |
| Содержание левулиновой кислоты, г/л | 11.6 | 29.4 | 39.5 | 40.9 | 38.6 | 31.7 |
| Выход твердого остатка гуминовых веществ, % от массы целлюлозного продукта | – | – | 23.8 | 20.2 | 18.5 | 28.7 |

ответствует выходу товарной кислоты 22–25 мас. % в расчете на целлюлозу и 10–11 мас. % – на исходную древесину.

Интеграцией рассмотренных методов окислительных и кислотных превращений основных компонентов древесной биомассы можно осуществить комплексную переработку древесины в ценные химические продукты (рис. 4 и 5).

Обе схемы включают стадию предгидролиза древесины с выделением пентозного гидролизата с выходом до 25 % (по массе), который далее может перерабатываться в фурфурол, ксилит или дрожжи по известным технологиям [6]. Переработка лигноцеллюлозного продукта гидролиза древесины может осуществляться по одной из двух альтерна-

тивных схем. Путем его каталитического окисления молекулярным кислородом в щелочной среде получают до 4.5 % (по массе) ароматических альдегидов (ванилин, сиреневый альдегид) и целлюлозу, которая затем подвергается кислотно-каталитической конверсии в левулиновую кислоту с выходом последней до 10–11 % от массы исходной древесины (см. рис. 4).

По другому варианту (см. рис. 5) гидролизованная древесина подвергается каталитической делигнификации смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии H_2SO_4 или TiO_2 с получением химически чистой целлюлозы (выход 52–54 % от массы древесины) и полифенолов. Путем сольволиза

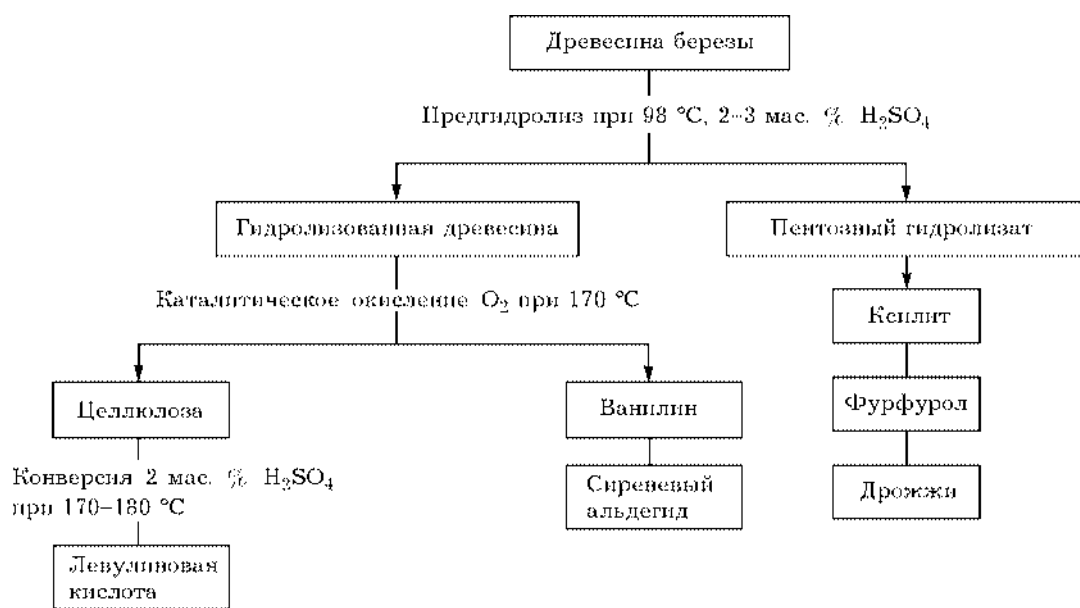


Рис. 4. Схема комплексной переработки древесины березы в ксилит, ванилин, сиреневый альдегид и левулиновую кислоту.

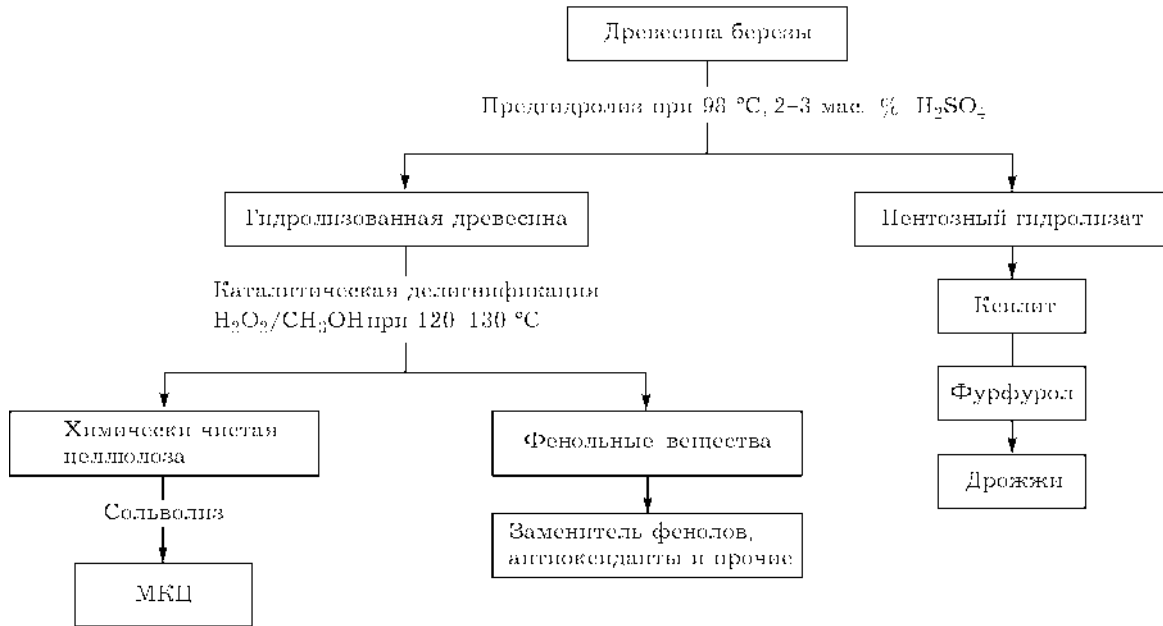


Рис. 5. Схема комплексной переработки древесины березы в ксилит, микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и фенольные вещества.

целлюлозы смесью $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ получают МКЦ, выход которой составляет от 58 до 73 % (по массе) на целлюлозу в зависимости от режимов сольволиза. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, надмолекулярная структура полученной из березовых опилок МКЦ соответствует структуре промышленных образцов, получаемых из более дорогого хлопкового сырья.

Фенольные вещества, образующиеся в результате деполимеризации лигнина в количестве 9–9.5 % от массы а. с. д., представляют собой порошок светло-коричневого цвета. Они могут быть использованы в качестве заменителей фенолов, наполнителей пластмасс или перерабатываться в ценные ароматические соединения (антиоксиданты, высокооктановые добавки и др.).

Достоинство предложенных технологических схем заключается в возможности комплексной переработки основных компонентов древесины березы (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина) в широкий набор востребованных химических продуктов без использования таких экологически опасных реагентов, как соединения серы и хлора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие большого количества гемицеллюлоз и высокая плотность древесины березы

затрудняют применение традиционных технологий ее переработки в целлюлозу.

В результате проведенного исследования показана возможность использования методов каталитического окисления и кислотного катализа для комплексной переработки основных компонентов березовой древесины (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин) в разнообразные химические продукты.

Осуществлен подбор оптимальных условий проведения процессов кислотного-каталитического предгидролиза древесины с получением пентоз, каталитической окислительной делигнификации в среде уксусная кислота – пероксид водорода – вода в присутствии сернокислотного катализатора или TiO_2 , каталитического окисления в ароматические альдегиды молекулярным кислородом в водно-щелочной среде в присутствии медного катализатора, переработки целлюлозного продукта в микрокристаллическую целлюлозу и леулиновую кислоту.

Интеграцией изученных процессов окислительных и кислотных превращений основных компонентов древесины березы можно получать следующие химические продукты с выходами, % (по массе): пентозы 20, микрокристаллическая целлюлоза 32, ароматические альдегиды (ванилин и сиреневый альдегид) 4.5, леулиновая кислота 10.5, фенольные вещества 9.5.

Предложенные технологические схемы позволяют осуществлять комплексную переработку основных компонентов древесины березы в широкий набор востребованных химических продуктов без использования экологически опасных реагентов, содержащих серу и хлор.

Авторы выражают благодарность Интеграционной программе СО РАН (проект № 33) и программе «Университеты России» (проект УР № 05.01.012) за финансовую поддержку данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 С. Я. Долгодворова, Г. Н. Черняева, Биологические ресурсы лесов Сибири, изд. Ин-та леса и древесины СО АН СССР, Красноярск, 1980.
- 2 Пат. 2176996 РФ, 2001.
- 3 В. Е. Тарбанько, Н. В. Коропачинская, А. В. Кудряшев, Б. Н. Кузнецов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2 (1995) 375.
- 4 В. Е. Тарбанько, Н. М. Иванченко, Н. В. Коропачинская, Б. Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4 (1996) 405.
- 5 Ю. В. Ерофеев, В. А. Афанасьева, Р. Г. Глушков, *Хим.-фармацевт. журн.*, 7 (1990) 50.
- 6 Ю. И. Холькин, Технология гидролизных производств, Лесная пром-сть, Москва, 1989.
- 7 А. А. Ефремов, Г. Г. Первышина, Б. Н. Кузнецов, *Химия природ. соединений*, 1(1997) 107.
- 8 Б. М. Левитин, Левулиновая кислота, ее свойства, получение и применение, Микробиопром, Москва, 1978.
- 9 Б. В. Тимохин, В. А. Баранский, Г. Д. Елисеева, *Успехи химии*, 1 (1999) 80.
- 10 S. A. Kuznetsova, V. G. Danilov, B. N. Kuznetsov *et al.*, *Chemistry for Sustainable Development*, 11 (2003) 141. URL: <http://www-psb.ad-sbras.nsc.ru>
- 11 S. A. Kuznetsova, V. G. Danilov, N. B. Alexandrova *et al.*, Proc. of 12th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry (12th ISWPC), Madison, Wisconsin USA, June 9–12, 2003, p. 135.
- 12 Г. А. Петропавловский, Н. Е. Котельникова, *Химия древесины*, 6 (1979) 3.
- 13 А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович, Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы, Экология, Москва, 1991.
- 14 Г. Б. Тимермане, Л. Т. Пурина, М. Я. Иелович, А. П. Трейманис, *Химия древесины*, 4–5 (1992) 46.
- 15 В. А. Демин, В. В. Шерешовец, Ю. Б. Монаков, *Успехи химии*, 68, 11 (1999) 1029.
- 16 Пат. 2219048 РФ, 2003.
- 17 Пат. 2178405 РФ, 2000.