

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет имени Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

КОЗЛОВ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОБОСНОВАННАЯ
КОМПЛЕКСНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ
В ЦЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

03.02.08 – экология (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
доктора химических наук

Нижний Новгород
2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1 АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ (ДРЕВЕСНОЙ) БИОМАССЫ (обзор литературы)	13
§1.1 Современные взгляды на роль катализаторов в методах и моделях переработки альтернативных возобновляемых источников сырья и энергии.....	14
§1.2 Основные положения молекулярной теории делигнификации. Механизм химических превращений углеводной и полифенольной компоненты растительной биомассы.....	44
§1.3 Промышленный катализ и эффективные катализаторы переработки растительной биомассы и её отходов.....	59
§1.4 Анализ проблемы утилизации компонентов жидких ракетных топлив (КЖРТ) гидразина и его органических производных.....	75
§1.4.1 Способы утилизации токсичных отходов производства гидразина и 1,1-диметилгидразина.....	77
§1.4.2 Обзор рынка обращения с химически опасными веществами (отходами). Анализ состояния.....	82
Выводы по главе	86
Глава 2 РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА	88
§2.1 Метод синтеза нового катализатора.....	89
§2.2 Химическая модификация каталитической системы.....	94
§2.3 Технологический регламент получения промышленного катализатора переработки растительной биомассы.....	96
§2.4 Промышленные источники образования сырья для получения нового катализатора – отходов гидразина и его органических производных.....	100
Глава 3 МЕТОДОЛОГИЯ И ЭМПИРИЧЕСКАЯ БАЗА ИССЛЕДОВАНИЙ	106

Глава 4	КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ И ЭНЕРГИИ – РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ.....	117
§4.1	Исследование кинетических и активационных закономерностей химических превращений ароматической компоненты биомассы <i>in side & in situ</i> с новым катализатором и его последующей модификацией.....	118
§4.2	Химическая интерпретация кинетических и активационных значений реакции деполимеризации ароматической компоненты биомассы при щелочном гидролизе различных пород древесины.....	122
§4.3	Методы количественной оценки химических превращений компонентов биомассы с помощью ЯМР-спектроскопии.....	132
Глава 5	ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ И ЕЁ ОТХОДОВ.....	146
§5.1	Разработка метода получения высококачественной целлюлозы и оценка эффективности действия нового катализатора в промышленных процессах.....	146
§5.2	Нитраты целлюлозы и пороха на основе древесной нитроцеллюлозы.....	152
§5.3	Методы глубокой утилизации отходов нитроцеллюлозного производства...	160
§5.4	Разработка метода получения нитролигнинов и продуктов тонкого органического синтеза.....	163
§5.5	Получение альтернативных топлив из возобновляемых источников сырья и энергии.....	167
§5.6	Разработка метода и технологии получения состава для защиты древесных сортиментов и борьбы с биоповреждениями.....	173
§5.6.1	Разработка метода, рецептуры и технологии промышленного производства нефтяного состава для защиты древесины на основе продуктов НК Роснефть.....	173
	Выводы.....	200
	Список литературы.....	204
	Приложение.....	243

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АХ	антрахинон
АГХ	антрагидрохинон
АК	ароматическое кольцо
ГК	гваяцильное кольцо
ДДА	динатриевая соль 1, 4–дигидро–9, 10–дигидроксиантрацена
Ц	целлюлоза
ХЦ	хлопковая целлюлоза
ДЦ	древесная целлюлоза
НЦ	нитроцеллюлоза
ММ	метилмеркаптан
ДМДС	диметилдисульфид
ДМС	диметилсульфид
МО	министерство обороны
ВПК	военно-промышленный комплекс
СИО	система информации об опасности
ДМКА	диметилкетазин
ДМСО	диметилсульфоксид
УФС	узкая фракция светлых нефтепродуктов
ГСМ	горюче-смазочные материалы
КМ	каменноугольное масло
ЛВГ	легкий вакуумный газойль
ТВГ	тяжелый вакуумный газойль
АНП	антисептик нефтяной пропиточный
АА	ароматические альдегиды

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Проблемы окружающей среды являются одним из ключевых факторов определяющих развитие современной цивилизации. Существующая в мире экологическая ситуация в основном определяется промышленным производством и хозяйственной деятельностью человека. Уровень антропогенного воздействия на основные компоненты и потоки вещества в биосфере приближается к критическому – ситуация экологической катастрофы. В этих условиях основные усилия учёных и практиков должны быть направлены на замену существующих промышленных технологий более безопасными и на внедрение принципов рационального использования природного органического сырья, что включает увеличение глубины переработки и ассортимента получаемых продуктов, снижение общих затрат на производство и переход на альтернативные возобновляемые источники сырья и энергии – растительную биомассу.

Основными источниками сырья и энергии традиционно являются нефть, природный газ, уголь, горючие сланцы, торф. Месторождения всех ископаемых топлив рано или поздно будут исчерпаны или их разработка станет экономически нецелесообразной. В этой связи возрастает роль альтернативных возобновляемых источников органического сырья и энергии – биомассы. Наиболее перспективно лигноцеллюлозное сырьё. При фотосинтезе каждый год образуется 350 млрд. т растительной биомассы, а прирост только древесного сырья достигает 20 млрд. м³, что намного превышает мировую добычу всех ископаемых органических топлив. Растения, поглощая углекислоту (парниковый газ – наиболее масштабный источник поллютант атмосферы), превращают её в ценные продукты – в сырьё для получения компонентов полимеров, органических кислот, моторных топлив и ряд других ценных продуктов.

Компоненты древесной (растительной) биомассы являются весьма ценным химическим сырьём, которое сейчас используется нерационально. Во-первых, почти половина её расходуется в качестве топлива. Во-вторых, в процессах механической обработки в среднем около 40 % биомассы превращается в отходы, которые в лучшем случае сжигаются, а в худшем – выбрасываются и загрязняют окружающую среду. Широкое вовлечение растительной биомассы и её отходов в химическую переработку позволяет обеспечить её комплексную безотходную переработку. Однако в настоящее время для химических целей используется лишь

незначительная часть биомассы. Исключение составляют страны Запада, в которых более 80 % биомассы идёт на химическую переработку.

Из биомассы можно получать не только вещества, которые синтезируются на основе углеводов, но и целый ряд уникальных соединений, синтез которых является экономически нецелесообразным или просто невозможным. Департамент энергии США недавно определил 10 самых востребованных продуктов, которые промышленность будет производить из биомассы: этанол, фураны, глицерин и его производные, углеводороды (компоненты моторных топлив), органические кислоты и ароматические оксиальдегиды. США ставит задачу к 2022 г. заменить половину дизельного топлива, производимого из нефти, на биодизель. Та страна, которая первая осуществит переход на альтернативные возобновляемые источники сырья и энергии будет иметь решающие экономические, экологические и стратегические преимущества. Технический прогресс в мировой промышленности определяется внедрением технологических процессов, позволяющих снизить расход сырьевых и энергетических ресурсов и сократить выбросы загрязнений в окружающую среду.

Потенциальные возможности растительной биомассы как ценного источника энергетического, биологического и химического сырья используются далеко не в полной мере. Это связано с тем, что разработанные до настоящего времени процессы химической переработки биомассы по эффективности значительно уступают нефтехимическим процессам, в большинстве своём каталитическим. Катализу предстоит сыграть существенную роль в интенсификации переработки биомассы. Базовые каталитические технологии – стратегически важный объект высокотехнологичной промышленности. Катализаторы и каталитические технологии являются структурообразующим и инновационным базисом химической промышленности и смежных отраслей экономики всех стран мира. Именно с их помощью решаются такие важнейшие задачи, как получение продукции с высокой добавленной стоимостью, обеспечение необходимого качества продукции и возможность использования доступных сырьевых ресурсов, оптимизация энергозатрат и решение экологических проблем. **Число стран, владеющих полным комплексом технологий производства катализаторов для стратегически важных отраслей, меньше, чем стран, владеющих технологиями производства атомного оружия.** Весьма внушителен вклад каталитических технологий в ВВП. В России он составляет 12–15%, а в странах,

где осуществляют более глубокую переработку сырья, этот вклад составляет, например, в Западной Европе до 40 %. Поэтому открытие промышленных катализаторов переработки древесной биомассы ознаменовало новый период в органической химии.

Таким образом, тема исследований направлена на решение важной научно-технической задачи глубокой комплексной переработки растительной (древесной) биомассы и её отходов в ценные органические продукты с заданными конечными свойствами за счёт применения наукоёмких технических и технологических решений по синтезу высокоэффективных катализаторов делигнификации из серусодержащих отходов химических производств, а также глубокой утилизации токсичных компонентов жидкого ракетного топлива.

Диссертационная работа является обобщением выполненного автором комплекса системных исследований в области каталитической переработки возобновляемых источников сырья и энергии и рационального природопользования.

Цель исследования. Развитие экологически обоснованных направлений глубокой комплексной переработки растительной биомассы и её отходов с целью получения ценных органических соединений, разработка метода синтеза новых каталитических систем переработки растительной биомассы, физико-химическая интерпретация кинетических и активационных параметров химической конверсии компонентов биомассы, развитие теоретических представлений о структуре, реакционной способности структурных фрагментов и звеньев биомассы и их химических превращений в процессе переработки.

Объект исследования: альтернативные возобновляемые источники сырья и энергии (древесная, растительная биомасса, лигноцеллюлозное сырьё).

Предмет исследования: физико-химические процессы, протекающие при каталитической переработке древесной (растительной) биомассы.

Диссертация посвящена разработке взаимосвязанных наукоёмких **технических и технологических решений**, - методу синтеза нового промышленного катализатора, разработке промышленных ресурсосберегающих каталитических технологий переработке растительных материалов и оценке прикладного потенциала и поиску новых областей применения.

Содержание диссертации раскрывается в соответствии с поставленной целью через комплекс взаимосвязанных **задач**:

- получение нового продукта – катализатора, путем вовлечения в его синтез чрезвычайно токсичных и трудно утилизируемых соединений, таких как гептил и гидразин,

- разработка новой каталитической технологии переработки растительной биомассы оказывающей существенно меньшее негативное влияние на окружающую среду по сравнению с уже имеющимися аналогичными технологиями, увеличение глубины переработки растительной биомассы,

- вовлечение в технологический процесс трудно утилизируемых соединений – многотоннажных отходов химический производств (лигнин, нитрошламы и др.),

- анализ и комплексная оценка развития теории и практики катализа и прикладных каталитических технологий в переработке растительной (древесной) биомассы;

- разработка метода синтеза новых каталитических систем, заключающегося в глубокой утилизации токсичных компонентов жидкого ракетного топлива (КЖРТ) и серусодержащих отходов химических производств;

- углубление научных представлений о механизме катализа в процессах щелочного гидролиза древесной (растительной) биомассы посредством моделирования кинетических и термодинамических параметров процесса, установление кинетических и термодинамических закономерностей протекания химических реакций, как на выделенных нативных препаратах, так и на синтезированных модельных соединениях, репрезентативно представляющих основные структурные фрагменты, функциональные группы, химические связи природных органических соединений;

- изучение механизма химических превращений компонентов древесной (растительной) биомассы в присутствии синтезированного катализатора в целях формирования научных основ и новых методов каталитического регулирования химических реакций;

- углубление основных положений теории строения природных полимеров;

- формирование концептуальных основ использования структурно-химической информации о природных полимерах при решении практических задач переработки природного растительного сырья в целях получения ценных органических продуктов с заданными конечными свойствами;

- разработка стратегии комплексного решения глубокой каталитической переработки растительной биомассы и её отходов, обеспечивающих рациональное использование возобновляемого растительного сырья, расширение ресурсов и ассортимента, выпускаемой продукции и снижающих уровень загрязнения

окружающей среды, получение ценных органических соединений с заданными свойствами.

Научная новизна работы. По результатам работы получено 15 патентов РФ на изобретение, что неопровержимо доказывает новизну полученных результатов.

1. Найдены новые высокоосновные системы для активации элементной серы на базе растворов органических аминов в гидразингидрате с образованием полисульфид-анионов (приоритет разработки подтверждён патентом РФ № 2104921). Полученные системы впервые предложено использовать в качестве высокоэффективных гомогенных катализаторов промышленной переработки древесной (растительной) биомассы и её отходов (приоритет разработки подтверждён рядом патентов РФ № 2104353, 2104354, 2151228, 2151229, 2158192, 2158326, 2172369).

2. Впервые изучено влияние новых каталитических систем на химические превращения компонентов растительной биомассы в процессе щелочного гидролиза, деполимеризации природных полимеров, проведена оценка кинетических и активационных параметров процесса; на основании комплекса системных исследований получена новая информация о химических превращениях ароматической и углеводной компоненты растительного сырья современными химическими и физическими методами УФ-, ИК-, количественной ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией.

3. Впервые установлены особенности каталитического действия компонентов каталитической системы и их влияние на изменение состава и количества основных структурных звеньев, функциональных групп и связей, приходящиеся на единицу ароматических колец макромолекулы полифенолов. Доказано, что существенной особенностью щелочного гидролиза углеводного сырья в присутствии новых каталитических систем является максимальное значение степени конденсированности полифенолов на начальном этапе протекания химических реакции (количество связей $-\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}-$ достигает 125–127 на 100 ароматических колец макромолекулы полифенола). Сделан вывод об интенсивном каталитическом действии на макромолекулу полифенола, в результате чего в раствор переходит часть нативных полифенолов с высокой степенью конденсации и последующей их фрагментацией (деполимеризацией) уже в растворе (количество связей $-\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}-$ снижается до 60–70 на 100 ароматических колец макромолекулы).

4. Получены новые сведения о том, что новый промышленный катализатор способствует более глубокому и эффективному расщеплению простых эфирных

связей α -O-4, β -O-4, 4-O-5 связей и $-C_\alpha-C_\beta-$, $-C_\beta-C_\gamma-$ связей боковых цепей, а также реакций деметоксилирования. Каталитическая система селективно способствует протеканию реакций расщепления β -O-4 простых эфирных связей с этерифицированными фенольными гидроксилами в *пара*-положении ароматического кольца. Установлено, что количество фенольных OH-групп в молекулах полифенолов не является показателем степени расщепления α , β -O-4 связей, а реакции вторичной конденсации не составляют конкуренции реакциям гидролиза на основной стадии процесса. Установленный механизм протекания химических превращений древесной биомассы, позволит в будущем проводить направленный синтез и получать из биомассы вещества с заданными конечными свойствами.

5. Впервые разработаны и предложены новые методы глубокой комплексной переработки растительной биомассы и её отходов с получением ряда ценных соединений, которые находят широкое применение в военной, фармацевтической промышленности, органическом синтезе и других областях химической промышленности (приоритет разработки подтверждён рядом патентов РФ на изобретение № 2164511, 2174509, 2175314, 2216592).

Соответствие паспорту научной специальности

Научные положения и результаты исследования соответствуют шифру специальности 03.02.08 – экология (химические науки), а именно – факториальной и прикладной экологии.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Методы и закономерности синтеза нового высокоэффективного промышленного катализатора переработки растительной биомассы из отходов компонентов жидких ракетных топлив (КЖРТ). Методы и результаты оценки его каталитической активности в условиях гомогенно-гетерогенного катализа.

Разработка методов (технологий) применения катализаторов, обеспечивающих рациональное использование природных ресурсов и снижение техногенной нагрузки на окружающую среду

2. Метод глубокой утилизации токсичных КЖРТ с получением ценных продуктов народнохозяйственного назначения с высокой добавленной стоимостью.

3. Углубление научных представлений о структурных химических превращениях полисахаридной и полифенольной компонент растительной биомассы в присутствии нового катализатора методами: количественной ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, ЭПР, ИК-, УФ-спектроскопии, с учётом кинетических, активационных закономерностей.

4. Комплекс технических и технологических решений направленных на развитие технологий глубокой комплексной экологически обоснованной переработки растительной биомассы и её отходов с получением ценных продуктов с заданными конечными свойствами.

Теоретическая и практическая ценность работы. Развитые теоретические представления о структуре, реакционной способности фрагментов, химических превращениях биомассы в процессах её каталитической переработки могут быть использованы при разработке новых технических решений и моделей способов химической переработки альтернативных источников сырья и энергии. Предложены удобные и технологичные методы синтеза нового промышленного катализатора и полученные на их основе новые продукты и технологии. Методами прикладной и факториальной экологии разработана стратегия глубокой комплексной переработки древесной биомассы и её отходов по ограничению воздействия загрязнений на экологическую систему.

Личный вклад автора. Автором лично выполнен выбор направлений исследования и путей их реализации; выбор методологии и методов исследования; анализ и интерпретация полученных результатов с формулировкой основанных на них выводов и научных положений. Все результаты, включённые в работу, получены лично автором или при его непосредственном участии. Обсуждение работы проводилось с научным консультантом. В обсуждении результатов исследования в научных публикациях и докладах вклад автора является определяющим.

Автор искренне признателен и благодарит за сотрудничество профессоров Л.В. Каницкую, В.А. Бабкина, Э.Н. Дерягину, В.П. Твердохлебова, А.Н. Заказова.

Степень достоверности и апробация работы. Использование широкого набора экспериментальных методов исследования и большое статистическое количество обработанных данных обеспечивают высокую достоверность, получаемых результатов и их соответствие мировому уровню.

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах: International Conference «Ecotechnology–96», Irkutsk, Russia, 1996; 2-3 Всероссийское совещание «Лесохимия и органический синтез», Сыктывкар, 1996, 1998; 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Montreal, Canada, 1997; Международная конференция «Человек. Среда. Вселенная.», Иркутск, 1997; 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Aveiro, Portugal, 1998; 3th International Symposium on Chem. of Natural Compounds, Bukhara, 1998; Региональная межвузовская

экологическая конференция «Эколого-экономические проблемы Красноярского края», Красноярск, 1999; Межвузовская научно-техническая конференция с международным участием «Научные основы и методы комплексного использования растительных ресурсов лесных экосистем Сибири и Дальнего Востока», Красноярск, 2000, 2002; Молодёжная научная школа по органической химии, Екатеринбург, 2000, 2002; 4th International Symposium «Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers», Krasnoyarsk, Russia, 2000; 6th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, France, 2000; Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ», Сыктывкар, 2000; Всероссийская конференция «Материаловедение, технологии и экология на рубеже веков», Томск, 2000; 2 Республиканская конференция «Молодёжь и пути России к устойчивому развитию», Красноярск, 2001; 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Nice, France, 2001; 7 Всероссийская научно-техническая конференция «Перспективные материалы, технологии, конструкции – экономика», Красноярск, 2001; 3th European Workshop on Environmental Catalysis, Maiori, Italy, 2001; 2 Всероссийская научно-практическая конференция–выставка «Проблемы экологии и развития городов», Красноярск, 2001, Научно–практическая конференция «Инновационный потенциал лесопромышленного комплекса Красноярского края», Лесосибирск, 2001; International scientific and practical conference «Energy and Environmental Save Technologies on Baikal Lake», Ulan-Ude, 2001; Всероссийская научно–практическая конференция «Химико-лесной комплекс. Проблемы и решения», Красноярск, 1999, 2002; Всероссийский семинар «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 2002; IV Международная конференция «Химия нефти и газа», Томск, 2006; XVI Международный конгресс «Новые высокие технологии газовой, нефтяной промышленности, энергетики и связи» «CITOGIC», Томск, 2006; Всероссийская научно-техническая конференция «Нефть и газ Западной Сибири», Тюмень, 2007; Международная конференция по химической технологии «ХТ`07», посвящённая 100-летию со дня рождения академика Н.М. Жаворонкова, Москва, 2007; XI Всероссийская научно-практическая конференция «Химия XXI век. Новые технологии. Новые продукты», Кемерово, 2008; IV Всеукраинская научная конференция «Хімічні проблеми сьогодення», Донецк, 2010; Всероссийская научно-практическая конференция «Инновации социально-экономического и политического развития России», Ростов-на-Дону, 2011; Third International Conference «LPG 2013», Moscow, 2013; Международная научно-практическая конференция «Нефть и газ Западной Сибири 2013», Тюмень, 2013; V Международная молодёжная научно-практическая конференция «Новые

технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность» (Газпром ВНИИГАЗ), Москва, 2013; 1-й Всероссийский форум технологического лидерства России «ТЕХНОДОКТРИНА-2014», Москва, 2014; XI International Scientific and Practical Conference «Modern Scientific Potential», Sheffield, UK, 2015, IX Международный конгресс «Биотехнологии: состояние и перспективы развития», Москва, 2017.

Публикации. По теме диссертации опубликовано более 100 научных работ, в том числе одна коллективная монография, 2 учебно-методических издания, 15 патентов РФ на изобретение, 32 статьи в рецензируемых журналах, из них – 20 работ в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 246 страницах машинописного текста и состоит из введения и 5 глав, содержит 39 рисунков и 30 таблиц. Библиография включает 431 наименование работ отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1

АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОЙ (ДРЕВЕСНОЙ) БИОМАССЫ (обзор литературы)

Катализ - можно назвать эффективным сплавом высокой науки и практики, он всегда служил, и будет служить не только самой науке, но и обществу. Главное, чтобы само общество понимало важность этой комплексной науки, позволяющей даже в сложной экономической ситуации находить пути для внедрения достижений фундаментальных исследований в практику.

Научное открытие в 70-х г.г антрахинона, как катализатора делигнификации древесной биомассы, послужило отправной точкой для проведения ряда исследований по поиску новых каталитических систем и изучению их влияния на химизм, протекающих при этом процессов. Наиболее ценными с практической точки зрения, являются работы Холтона [Pat. 4012280 USA, 4036680 USA] и Номуры, Нокамуры и Нагано [TAPPI, 1978, vol. 32, N 12]. Холтоном с соавторами, с целью поиска катализаторов для различного типа процессов исследовано около 300 органических соединений [300 Alkaline Pulping Additives: Structure-activity Relationships/ 69th Annu. Meet. Techn. Sec. Can. Pulp and Pap. Assoc. Montreal 3-4 Febr. 1983]. Наиболее эффективными оказались AX и его алкилированные производные. Однако найденные катализаторы имели ряд серьёзных недостатков. Поэтому исследования, направленные на поиск новых высокоэффективных катализаторов переработки растительной биомассы или по модификации уже

известных катализаторов [Вураско, *Технология щелочной варки целлюлозы с применением синтезированных антрахинонсодержащих катализаторов*, Дисс.докт.техн.наук, СПб, 2008] были продолжены.

1.1 Современные взгляды на роль катализаторов в методах и моделях переработки альтернативных возобновляемых источников сырья и энергии

Для обеспечения экономической безопасности России энергоносителям отводится особая роль. На первый план выдвигаются проблемы обеспечения и расширения сырьевыми ресурсами за счёт использования альтернативных возобновляемых источников сырья и энергии. Та страна, которая первая осуществит переход на альтернативные источники сырья и энергии будет иметь решающие экономические преимущества. Биомасса является одним из самых перспективных возобновляемых источников энергии.

Каталитические превращения соединений, получаемых из биомассы.

Химические вещества, получаемые на основе биомассы, со временем могут заменить многие продукты нефтехимического синтеза. Как известно, промышленность органического синтеза в настоящее время базируется на семи исходных продуктах: этилене, пропилене, бутенах, бутадиене, бензоле, толуоле, ксилоле и метаноле [1, 2]. Из этих соединений производится около 50 продуктов, которые составляют 75 % общего количества мировой химической продукции, выпускаемой в объёме 350 млн. т в год. По мере исчерпания запасов нефти и природного газа в производство органических продуктов все шире будут вовлекаться биомасса, уголь и сланцы.

Общее количество известных в настоящее время продуктов переработки биомассы древесины превышает 2500. Основными из них являются сахара, этиловый спирт, фурфурол, левоглюкозан, ксилит, многоатомные спирты, фенольные производные, органические кислоты, углеводороды парафинового ряда, биологически активные соединения и такие простые вещества, как H_2 и CO [2–17]. Важно, что из растительного сырья могут быть получены не только традиционные углеводородные топлива, но и уникальные органические продукты, синтез которых из нефти является многостадийным и экономически нецелесообразным. Ниже будут рассмотрены процессы получения органических продуктов из жидкого и газообразного сырья угольного, сланцевого и растительного происхождения.

Получение органических соединений из древесной биомассы.

Все традиционные топливные нефтепродукты (бензин, дизельное топливо, турбинное топливо, масла и др.) можно получать из продуктов ожижения биомассы, угля и сланцев. Переработка «альтернативной» нефти требует решения двух основных проблем: обеспечения селективного крекинга высокомолекулярных полиядерных ароматических соединений и уменьшения содержания гетероатомных соединений. С этой целью необходимо использовать катализаторы.

Органические вещества растительного происхождения в основном представлены экстрагируемыми соединениями, смолами пиролиза и ожижения древесины и лигнина, побочными продуктами гидролизных и целлюлозно-бумажных производств.

Экстрактивные вещества включают несколько групп соединений сходного химического строения: терпеноиды, жирноалифатические соединения, углеводы, фенолы и прочие вещества. Смеси терпеноидов составляют основную часть живицы и экстрактивных веществ коры и зелени, извлекаемых бензином и сжиженной углекислотой. В состав этих экстрактивных веществ входят воски, эфиры жирных кислот и высших спиртов, жиры (представлены эфирами жирных кислот и глицерина). Для живицы хвойной древесины наряду с этим характерно наличие значительных количеств терпенов (α - и β -пинены), терпеноидов (α -терпинол, борнеол и др.) и различных смоляных кислот [18].

Экстрагируемые соединения растений (масла, парафины, смолы) могут составлять до 40–50 % биомассы. Они характеризуются сложным химическим составом. Алканы, изоалканы, нафтолы и сложные эфиры имеют различную степень ненасыщенности и замещения в ядрах полициклических соединений.

Сильно насыщенные высокомолекулярные соединения (например, парафины) могут находиться в твёрдом состоянии. Соединения, содержащие атомы кислорода в углеводородном скелете, более растворимы в воде и обладают смолоподобными свойствами. Смеси жидких соединений в основном представлены триглицеридами, содержащими от 8 до 20 атомов углерода, а также насыщенными и ненасыщенными жирными кислотами.

Можно ожидать, что широкое применение каталитических процессов позволит получать на основе экстрактивных веществ растительного сырья ценные продукты химии. Перспективно применение реакций каталитического синтеза в получении пиретроидов, феромонов, фунгицидов и других биологически активных веществ при переработке летучих монотерпеноидов, содержащихся в скипидарах, а также в эфирных маслах, получаемых из коры и зелени хвойных пород древесины.

Продукты, получаемые при ожигении древесины, распределяются между водной и органической фазами. Последняя, представляющая собой масло, может рассматриваться в качестве синтетического жидкого топлива (таблица 1).

Таблица 1

Показатели процесса сжигания жидких древесных топлив [19]

Топливо	Избыток воздуха, %	Содержание оксидов в газообразных выбросах, ppm			Термическая эффективность, %
		NO _x	CO ₂	CO	
Котельное топливо №1 (дистиллят нефти)	26,0	193	2 72	28	74,8
Котельное топливо №2 (нефтяной мазут)	23,0	331	364	14	78,7
PERC					
дистиллят	22,5	258	196	32	75,9
масло	19,0	169	120	281	81,7

Она имеет низкое содержание азота и серы, но характеризуется повышенным, по сравнению с нефтяными топливами, содержанием кислорода [19]. Древесные масла содержат до 30 % фенольных производных, до 4 % лёгких кислородсодержащих соединений, менее 1 % C₇–C₈ алкенов и C₁–C₄ алкилбензолов. Другие тяжёлые компоненты представлены нафтолами и метилированными нафтолами, дибензофураном и метоксидиметилбензофураном. Состав продуктов зависит от условий процесса и типа исходной древесины, поскольку соотношение древесных компонентов (лигнина, целлюлозы, гемицеллюлоз) меняется для древесины различных пород. Проведённые эксперименты по использованию продуктов ожигения древесины в качестве котельного топлива

показали, что дистиллят масла технологии PERC хорошо заменяет нефтяное котельное топливо № 2. Масло технологии LBL близко по своим свойствам к котельному нефтяному топливу № 6 [20].

Перспективным направлением использования древесного масла является выделение фенольных продуктов. Последние представлены широким набором соединений – от фенола и крезолов до C_5 -замещенных фенолов, в которых алифатические цепочки содержат до трёх углеродных атомов. Компоненты древесного масла представляют практический интерес для использования в производстве пластмасс, антидетонационных добавок, антиоксидантов. Показано, что замена 50 % фенола на фенольную фракцию древесного масла практически не влияет на процесс получения фенолформальдегидных пластмасс и не ухудшает качества полимеров [20]. Такие соединения, как крезол, алкильные эфиры фенола, могут применяться в качестве антидетонаторов взамен тетраэтилсвинца. Предъявляемым к антиоксидантам требованиям удовлетворяют алкилзамещенные фенолы.

Одной из основных проблем, препятствующей широкой промышленной реализации процессов химической переработки древесного сырья с целью получения разнообразных органических продуктов, является низкая селективность процессов. Продукты переработки представлены широким набором различных соединений, и концентрация большинства индивидуальных компонентов, как правило, слишком низка для их выделения простыми методами. Выход некоторых продуктов переработки биомассы древесины можно существенно повысить применением соответствующих катализаторов.

Каталитические процессы все шире используются для вторичной переработки продуктов гидролиза, пиролиза, окисления и ожижения растительного сырья. Так, каталитический крекинг экстрагированного бензином латекса даёт примерно эквивалентные количества газообразных (C_1 – C_4 насыщенные и ненасыщенные углеводороды) и жидких (C_5 – C_{15} насыщенные и ненасыщенные углеводороды совместно с ароматическими соединениями) продуктов. С целью получения дульцита, глицерина и гликолей используется каталитическое

гидрирование водорастворимых углеводов, содержащихся в предгидролизатах лиственницы [21]. При концентрации катализатора 12–15 % в расчёте на массу абсолютно сухого вещества, pH 7,5, температуре 120–130 °C и давлении 8–10 МПа образуется многоатомный спирт – дульцит. Гидрированием на катализаторе Ni/SiO₂ растворов пентозанов, полученных гидролизом буковой древесины, получается ксилитол с концентрацией 68–74 %. [22].

Метод каталитического гидрирования использовался для выделения сквалена (тритерпена C₃₀) из нейтральной фракции сульфатного мыла, получаемого при совместном гидролизе смеси биомассы древесины берёзы и сосны [23]. Изучено действие различных катализаторов гидрирования, в том числе никелевых, алюмокобальтмолибденового, нанесенных на угольную подложку палладия и пластины, при температурах 150–380 °C и давлении H₂ 1–10 МПа. Сквален полностью гидрируется до сквалана на катализаторе Pd/C (5 % Pd). Применение других катализаторов менее эффективно.

При гидрировании основных компонентов индийской живицы (смолы) карена-3 и α-пинена на катализаторах CeO₂/Al₂O₃ (4–18 % Ce) и Pt/Al₂O₃ (0,1–1,4 % Pt) образуются с выходом 82,5 % мета-11 парацимолы [24]. Последние используются в качестве сырья при получении фталевых кислот. Алюмоплатиновые катализаторы активны в дегидрировании карена-3 и α-пинена при более низких температурах, чем алюмохромовые. Выход цимолов, получаемых дегидрированием карена-1, выше, чем при конверсии α-пинена. Процесс изомеризации α-пинена в камфен осуществляется на титановом катализаторе [25]. Его активность в значительной степени зависит от условий предварительной обработки и снижается после прогрева при температурах выше 110 °C. В этих условиях с поверхности удаляются адсорбированные молекулы воды, служащие источником протонных кислотных центров катализатора. Применение катализаторов эффективно и в процессах комплексной переработки скипидара [26]. В частности, имеются сведения о получении дитерпенов и политерпенов при каталитических превращениях терпеновых углеводов [27]. Монохлоруксусная или фтористоводородная кислоты являются катализаторами реакции

полимеризации левоглюкоза- на в полилевоглюкозан, осуществляемой при 115–135 °C [28].

В работе [29] исследован процесс дегидратации и окисления продуктов гидролиза целлюлозы в HCl, HBr и H₂SO₄ при 120–140 °C. Показано, что дегидратация частично ацетилированной целлюлозы в водном растворе катализируется кислотой и включает стадии гидролиза до гидрофильных углеводов со сложноэфирной группой и последующего их превращения в 5-оксометилфурфурол и затем в левулиновую кислоту. Соединение 5-оксиметилфурфурол является промежуточным продуктом, причём его выход больше при использовании HCl, чем H₂SO₄. Образованию левулиновой кислоты благоприятствует более высокая концентрация кислоты, и в этом случае более селективным катализатором является H₂SO₄. Увеличение температуры и времени реакции ускоряет в большей степени образование гуминовой кислоты по сравнению с левулиновой. Введение FeCl₃ в реакционную смесь, содержащую HCl, приводит к образованию фурфурола в условиях дегидратации целлюлозы и непрерывной отгонки. Выходы различных продуктов из целлюлозы достигают (% от теоретически возможных): 20–30 5-оксиметилфурфурола, 45–55 левулиновой кислоты и 3–4 фурфурола.

При получении фурфурола дегидратацией 2–5 % водного раствора пентоз при 90–100 °C эффективно применение закрепленных на полимерном носителе комплексов циркония [30]. Для переработки целлюлозосодержащих отходов предлагается применять хлоридные катализаторы: HCl, BC1₃, HgCl, CuCl, CaCl₂, AlCl₃, NaCl и др. [31]. Это позволяет в мягких условиях гидролизовать часть целлюлозы до глюкозы, а оставшуюся часть превратить в древесный уголь. В присутствии титансульфатного катализатора конверсия ксилозы протекает с образованием фурфурола и различных кислот (муравьиной, пироглизиновой, гликолевой, глицериновой и янтарной) [32]. В этих условиях при распаде глюкозы получают левулиновую, муравьиновую, глицериновую и янтарную кислоты.

Для получения оксиметилфурфурола из сахаров и глюкозы используются цирконилхлоридный катализатор, Al₂O₃ и ионообменные смолы [33]. Применение

ванадий-порфиринового комплекса в качестве катализатора позволяет повысить до 61 % выход 5-оксиме-тилфурфурола в процессе гидролиза 3–5 % водного раствора сахарозы при 90–100 °С. Имеются сведения об использовании в реакции дегидратации ксилозы титан-порфириновых комплексов, иммобилизованных в полимерном геле.

Много работ посвящено катализу реакций превращения фурфурола, получаемого из пентозанов и полиуронидов в процессах гидролиза биомассы древесины [34–38]. Фурфурол является ценным растворителем и исходным сырьём для синтеза многих органических соединений. Высокая реакционная способность фурфурола, позволяющая осуществить разнообразные химические реакции, делает его перспективным мономером для получения пластмасс и синтетических волокон, лаков и красок, лекарственных препаратов, фурановых соединений и других продуктов органического синтеза [36].

Применение катализаторов позволяет значительно расширить области использования фурфурола. Каталитическим гидрированием фурфурола на платиносодержащем катализаторе при 220–240 °С получается сивлан с селективностью 96 % при конверсии фурфурола 99,7 % [34]. Для получения тетрагидрофурфурилового спирта гидрогенизацией фурфурола применяется никельтитаноалюминиевый катализатор, позволяющий достичь количественного выхода продукта при температурах ниже 100 °С [37]. Высокой активностью и стабильностью в гидрировании фурфурольного конденсата и сырца отличаются многокомпонентные каталитические системы Ni–Al–Fe, промотированные Ti или W, а также Ti–Al–Ni, промотированные Cr [36]. Эти четырехкомпонентные катализаторы проявляют повышенную избирательность по тетрагидрофурфуриловому спирту. Гидрогенизацией фурфурола с применением многокомпонентных сплавных катализаторов на основе меди, алюминия и ферросиликохрома получают фурфуриловый спирт [37]. Высокоактивные и селективные катализаторы жидкофазного гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт получены введением ферротитана в медно-алюминиевый сплав. Катализаторы применяются в суспендированной форме и при температуре

170–180 °С по своей производительности и стабильности превосходят промышленный катализатор ГИПХ-105.

Перспективным соединением для синтеза различных органических продуктов из пентозанов биомассы древесины и сельскохозяйственных отходов является пятиатомный спирт – ксилит. Он обладает высокой реакционной способностью и может применяться для производства полиэфиров, поверхностно-активных и других веществ. Кристаллический ксилит используется для замены глюкозы в пищевой промышленности и в лечебных целях. Ксилит синтезируют каталитическим восстановлением ксилозы, содержащейся в гидролизатах растительного сырья, с выходом около 50 % относительно ксилозы. В процессе применяются традиционные металлические катализаторы гидрогенизации, в первую очередь – никель Ренея. В присутствии никелевых катализаторов температура реакции составляет около 120 °С, давление – 3,5 МПа. При гидрировании водных растворов ксилозы на модифицированных добавками Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , CaSO_4 , $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaCl_2 никелевых катализаторах Ренея обнаружено, что активность проходит через максимум с ростом концентрации промотора [39]. Перспективным методом синтеза ксилита является ферментативная конверсия ксилозы, которая осуществляется в более мягких условиях. Показана возможность ферментативной переработки ксилозы в этанол. При этом получается 0,30–0,39 г спирта из 1 г ксилозы [40]. Для получения ксилитола из гидролизатов лиственной древесины применен процесс гидрирования с использованием катализатора 70 % никеля на SiO_2 при температурах 403–413 °С [41].

Катализаторы могут найти широкое применение при использовании левоглюкозана для получения различных ценных продуктов, в том числе для производства полимерных материалов и масел [42]. Своеобразное химическое строение левоглюкозана, содержащего в своём составе напряжённый, способный к размыканию ангидроцикл и три реакционноспособные ОН-группы, позволяет этому мономеру вступать в реакции как по циклу, так и с участием ОН-групп. На основе левоглюкозана получают многие простые и сложные олиго- и

полиэфиры, хлор- и фосфор- содержащие производные. Синтезированы реакционноспособные олигомеры левоглюкозана и его эфиров, содержащие ненасыщенные связи и способные под действием инициаторов к трехмерной полимеризации.

В продуктах переработки биомассы древесины – талловых жирных кислотах содержатся в большом количестве соединения с кратными двойными связями, являющиеся ценными веществами для органического синтеза. С использованием катализаторов можно селективно изменять степень насыщенности, положение двойной связи в цепи и получать соединения с сопряжёнными кратными связями [43]. Катализаторы гидрогенизации, содержащие Pt, Pd или Ni, используются для жидкофазного гидрирования выделенных из таллового масла смеси этиловых эфиров линолевой, линоленовой и олеиновой кислот. В процессе гидрогенизации происходит изомеризация эфиров жирнонасыщенных кислот C_{18} с образованием сопряжённых структур. Получаемые продукты состоят из смеси изомеров метилолеата с различным положением двойной связи.

Применение достижений органического катализа в переработке жидких и газообразных продуктов, получаемых из биомассы, позволит значительно повысить рентабельность процессов. К настоящему времени разработаны эффективные гетеро- и гомогенные, гетерогенизированные металлокомплексные и бифункциональные катализаторы для различных процессов превращения углеводородного сырья. В качестве эффективных катализаторов гидрирования органических соединений с кратными связями целесообразно использовать высокодисперсные металлические катализаторы на носителях, получаемые методом ионного обмена или разложением закреплённых металлокомплексов [44, 45]. Для реакции селективного гидрирования эффективно применение гетерогенизированных на твёрдых носителях комплексов и кластеров таких переходных металлов, как палладий, кобальт, родий и др. Многообразные окислительные превращения органических молекул осуществляются в присутствии растворенных катализаторов на основе металлокомплексов, гетерополикислот и их солей [46].

Гетерогенизированные на оксидных и полимерных носителях металлоорганические катализаторы, разработанные в последнее десятилетие, ускоряют широкий круг разнообразных превращений органических молекул: метатезиса, димеризации, полимеризации, гидроксирования, гидрирования, стереоселективного гидрирования, гидроформилирования [44, 47-56].

Высокодисперсные би- и полиметаллические системы на носителях позволяют с высокой активностью и селективностью катализировать процессы дегидрирования, гидрогенолиза, риформинга парафинов и нафтенов. Наиболее эффективны биметаллические катализаторы, полученные путём разложения закреплённых на твёрдой подложке металлокомплексов [56, 57]. Каталитические свойства металлов VIII группы (Pt, Pd, Rh, Ni) в реакциях превращения углеводородов можно эффективно регулировать изменением природы модифицирующего элемента, в качестве которых используются металлы IV–VII групп.

Для производства высокооктановых моторных топлив из древесного сырья необходимо осуществить гидрооблагораживание получаемых при пиролизе и ожижении смол и масел. Для их переработки в высококачественные топлива целесообразно использование катализаторов гидроочистки и крекинга нефтяного сырья. Наиболее эффективными из них являются бифункциональные катализаторы, сочетающие в себе компоненты гидроочистки (металлы, сульфиды) и гидрокрекинга (цеолиты, алюмосиликаты).

Ультрадисперсные сульфидные катализаторы получают при обработке сероводородом закреплённых на твёрдой подложке комплексов Mo, W, Ni [58, 59]. Они содержат сульфидные ассоциаты металлов размером не более 1 нм, активность которых в реакциях гидрообессеривания значительно выше по сравнению с активностью сульфидов металлов.

Процессы селективного гидрокрекинга требуют применения бифункциональных катализаторов с оптимальным соотношением кислотной и гидрирующей активности. Новый класс этих каталитических систем разработан с применением синтетических цеолитов [60]. Перспективно применение

катализаторов на основе высококремнеземистых цеолитов для конверсии кислородсодержащих соединений, получаемых из биомассы, в жидкое углеводородное сырьё [61–63]. Известны эффективные цеолитные катализаторы, позволяющие синтезировать высокооктановый бензин из метанола, этанола, диметилового эфира и других кислородсодержащих соединений [64].

Синтез органических продуктов из синтез-газа.

Летучие продукты процессов газификации, пиролиза и ожижения биомассы, угля и сланцев представлены в основном оксидами углерода, водородом, метаном, углеводородами C_2 – C_4 . Их состав изменяется в широких пределах в зависимости от условий процесса. Газ из угля и биомассы может применяться в качестве топлива (заменитель природного газа) и сырья для химической переработки. Оказалось возможным получать компоненты моторных топлив с высоким содержанием ароматических соединений из парафинов C_2 – C_4 в процессе их окислительной конденсации на молибденсодержащих катализаторах [65]. При температуре 550 °C удаётся достичь выхода бензола из этана, близкого к теоретически возможному (до 47 % на превращённый этан). В процессе окислительной конденсации метана на катализаторах, содержащих оксиды основного типа (CaO , MgO , PbO и др.), образуется этилен [66].

Получаемый газификацией твёрдого топлива синтез-газ может служить исходным сырьём для синтеза разнообразных органических веществ и моторных топлив. Традиционными областями использования водорода и монооксида углерода являются каталитические процессы синтеза аммиака, метанола, гидроформилирования, гидрогенизации, карбоксилирования. В последнее время интенсивно проводятся исследования по разработке эффективных катализаторов синтеза органических продуктов из смеси CO и H_2 [67, 68]. Через газификацию твёрдого органического сырья можно получить почти любые органические продукты, производимые сейчас на базе нефтехимических синтезов. Важно то, что способы получения синтетических продуктов посредством газификации угля менее чувствительны к вариации химического состава исходного угля, чем способы его прямого ожижения.

Возможные пути получения химических продуктов при каталитической переработке синтез-газа иллюстрируются на рисунке 1. Условия осуществления этих превращений уже известны, хотя эффективность многих процессов ещё далека от желаемого результата.

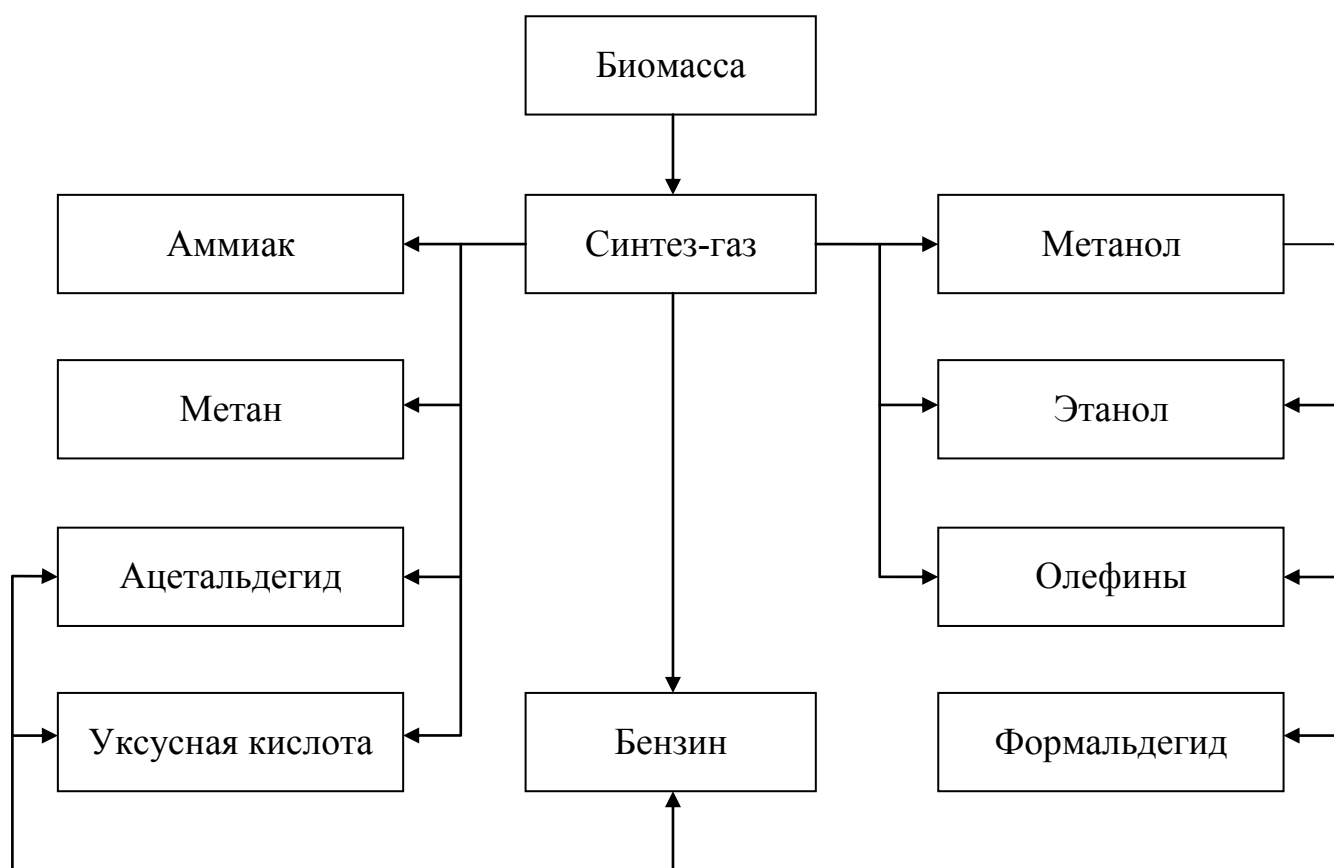


Рис. 1. Схема получения химических веществ путём каталитической переработки синтез-газа [Кузнецов Б.Н., 1990 г.]

Химическая переработка биомассы дерева.

Представленные выше примеры иллюстрируют широкие потенциальные возможности химического катализа для интенсификации известных и создания новых процессов химической переработки альтернативных возобновляемых источников сырья и энергии – биомассы. Необходимость в комплексной, безотходной переработке растительного сырья обусловлена возрастающими требованиями к улучшению экономических показателей производств и охране окружающей среды и сокращением добычи нефти. Применение катализаторов

позволяет реализовать безотходную переработку биомассы за счёт следующих факторов:

- повышения выхода целевых продуктов вследствие усовершенствования традиционных процессов химической переработки;
- разработки принципиально новых путей переработки с минимальным выходом побочных веществ;
- комбинации в едином комплексе эффективных каталитических процессов конверсии биомассы, жидких и газообразных продуктов её переработки.

Традиционные способы получения целлюлозы существуют уже более 150 лет и не отвечают современным требованиям как в экологическом плане, так и в плане комплексного использования древесного сырья. Последнее делает необходимым применение сложных и дорогостоящих технологий регенерации химикатов, снижает качество получаемой целлюлозы, что, в свою очередь, требует многоступенчатой отбели, являющейся достаточно сложным и дорогим процессом.

Основные направления развития технологии целлюлозно-бумажного производства в Японии предусматривают экономию энергии в производстве древесной массы, повышение выхода целлюлозы для химической переработки, ферментативную делигнификацию, сокращение потребления свежей воды, утилизацию отработанных растворов и другие мероприятия по охране окружающей среды [69].

Важнейшим направлением в совершенствовании крупнотоннажных процессов целлюлозно-бумажных и гидролизных производств является оптимизация существующих и разработка новых эффективных методов делигнификации древесного сырья. Улучшение технологий натронной и сульфатной варки целлюлозы достигается путём ускорения процесса деполимеризации лигнина и подавления реакций растворения углеводной части древесины [70, 71]. В результате экономятся древесина и химикаты на стадии отбели, а также снижается энергоёмкость процесса и уменьшается количество сточных вод. Растворение углеводной части древесины подавляют введением в

варочный щёлок полисульфида или катализатора. Использование последнего вместо полисульфида является предпочтительным по многим причинам: ускоряется делигнификация, не требуется дополнительной стадии регенерации химикатов, не загрязняется окружающая среда. В связи с этим катализаторы вытесняют полисульфид в промышленных процессах щелочной варки целлюлозы. Промышленное применение катализаторов в процессе сульфатной варки позволяет реализовать следующие преимущества: выход беленой целлюлозы возрастает на 3,3 %, а небеленой – на 6,8 %, расход древесины на 1 т целлюлозы сокращается на 6,2 %, сульфидность варочного щёлока снижается на 44–60 %, расход активной щелочи – на 3,1 %, продолжительность варки сокращается на 11 % [72]. Одновременно улучшаются свойства целлюлозы, уменьшаются расход пара и химикатов, количество серосодержащих выбросов и стоков. Себестоимость целлюлозы снижается при этом на 12 % [73].

Сульфатный способ производства целлюлозы является неблагоприятным в экологическом плане вследствие выделения соединений восстановленной серы (сероводорода, тиоспиртов, тиоэфиров и др.) на стадии вскипания щёлоков в процессе их отбора и выпарки, а также при сжигании чёрных щёлоков, когда наряду с указанными соединениями образуются оксиды серы. Для снижения выбросов летучих соединений применяется окисление 40–50 % сульфида натрия в белом варочном щёлоке до тиосульфата и полисульфида натрия. Показано, что экологически чистым, дешёвым и безопасным является способ окисления сульфида натрия воздухом в присутствии добавок чёрного щёлока, который катализирует процесс окисления [74]. Скорость окисления Na_2S возрастает в 20–30 раз при добавлении его в количестве 0,5–5,0 % от объёма белого щёлока. Добавки чёрного щёлока могут применяться для повышения выхода и качества целлюлозы, а также для замены дефицитного и дорогого катализатора антрахинона, ускоряющего процесс делигнификации.

Рентабельность любого процесса существенно возрастает, если обеспечивается утилизация отходов и побочных веществ с получением товарных химических продуктов или энергии. Наиболее крупнотоннажным остатком

целлюлозно-бумажных и гидролизных производств является лигнин (природный полифенол), составляющий одну треть от всего перерабатываемого древесного сырья. Предложены различные способы его химической, биологической и энергетической переработки. Однако в промышленности проблема утилизации лигнина и целлолигниновых остатков окончательно ещё не решена. Спрос на многие химические продукты, получаемые в настоящее время из лигнина (ванилин, модифицированные лигнины и т. п.), невелик. Производство ряда дефицитных продуктов (активных углей, удобрений и др.), использование в качестве различных добавок сдерживаются из-за отсутствия в достаточной степени проработанной технологии. Топливное применение лигнина также сталкивается с определёнными трудностями и, кроме того, не является целесообразным из-за его ценности как потенциального источника разнообразного химического сырья.

При отбелке сульфатной и сульфитной целлюлозы большая часть лигнина превращается в соединения с молекулярной массой более 1000, которые окрашивают сточные воды и выпадают в осадок. Из низкомолекулярных соединений наиболее вредны хлорфенолы. Для очистки сточных вод наиболее эффективны электрохимическое окисление и отдельная обработка в анаэробных и аэробных условиях [75]. Однако применение этих методов требует больших капитальных вложений. Исключить применение хлора и совместить регенерацию отходов варки и отбелки позволяет метод кислородной отбелки. Первая установка для кислородной делигнификации с MgO запущена на заводе сульфитной целлюлозы в г. Кельхайме (ФРГ) в 1981 г. [76].

На заводах, производящих целлюлозу сульфатным или сульфитным способами, создание малоотходной технологии возможно либо путём сжигания щёлоков и регенерации химикатов, либо получением наряду с целлюлозой товарных побочных продуктов на основе содержащихся в растворе органических веществ [77]. Реализация первого варианта сталкивается с многочисленными техническими трудностями, в частности связанными с присутствием минеральных солей. Проблемы второго варианта связаны с отсутствием потребителей на некоторые виды побочных продуктов, получаемых в условиях сульфатной или

сульфитной варки. Благоприятные предпосылки для организации безотходной технологии производства целлюлозы создаются на основе применения метода окислительного аммонолиза: минеральные вещества при этом не накапливаются, а растворенные азотсодержащие органические вещества могут найти неограниченное применение в сельском хозяйстве в качестве удобрений [78].

В связи с обострением энергетических проблем за последние годы в мире возрос интерес к получению из растительного сырья газообразных и жидких топлив. Техничко-экономические оценки свидетельствуют об экономической целесообразности использования в некоторых странах жидких и газообразных топлив, полученных из растительных отходов, взамен нефтяного сырья, а также производства метанола на основе газификации биомассы. В работе [79] проведено сопоставление экономических показателей шести процессов получения жидких топлив из древесины. Показано, что высокая техническая эффективность по жидким продуктам может быть достигнута при использовании как процессов гидролиза, так и ожижения под давлением. Наиболее перспективными для производства жидкого котельного топлива являются процессы высокоскоростного пиролиза древесины и каталитического ожижения в водной среде под давлением СО или синтез-газа. Как ожидается, они позволят получать бензин по той же цене, что и в разработанном недавно процессе МТС производства высокооктанового бензина из метанола.

Выполнена технико-экономическая оценка различных способов ферментативной конверсии лигноцеллюлозной биомассы (отходов деревопереработки, сельского хозяйства и т. п.), учитывающая стоимость сырья, затраты на переработку, стоимость получаемых продуктов и другие показатели [80]. Наиболее перспективными являются процессы получения спиртов (этанола, бутанола), которые могут использоваться во многих областях, в том числе в качестве жидкого топлива. Для стран Западной Европы, не обладающих запасами природного газа, перспективен биологический процесс получения метана.

Сейчас целый ряд производств газообразных, жидких продуктов из

растительного сырья проходит стадию технологических отработок [81–88]. Фирмой «Райт-Малта» построила установки каталитической газификации мощностью 4 т/сут сухой древесины для получения газа состава (%): 2 CO, 20 H₂, 25 CO₂, 18 CH₄, 8 этана и высших углеводородов. Отрабатывается технология ряда каталитических процессов получения синтетической нефти из растительного сырья. Функционирующая в Албани (США) установка позволяет превращать в жидкие продукты водную суспензию древесины в присутствии синтез-газа и Na₂CO₃. По способу, разработанному в университете Торонто (Канада), из 1 кг древесины можно получить в присутствии никелевого катализатора 0,4 кг древесного масла с теплотворной способностью 35–38 МДж/кг.

Для промышленного освоения предложены различные способы переработки гидролизного лигнина, существенная часть которых связана с термохимическими и химическими превращениями [89, 90]. Принципиально новые возможности в квалифицированном использовании гидролизного лигнина даёт применение катализаторов. Способ каталитического ожижения лигнина метанолом позволяет получать из лигнина фенольные продукты и жидкое топливо [91]. Перспективен также процесс деоксигенации древесного сырья металлическим железом, промотированным специальными добавками. При этом образуются жидкие продукты, которые могут использоваться в качестве топлива для тихоходных двигателей [92]. Для термохимического превращения лигнина перспективно применение методов каталитического окислительного пиролиза, разработанного для конверсии бурых углей [93].

Лигниновые отходы с трудом подвергаются ферментативной деструкции. Тем не менее, под воздействием ферментов может изменяться состав функциональных групп лигнина, что в ряде случаев повышает его реакционную способность. В силу этого, например, резко усиливаются связующие свойства лигносульфонатов, используемых для приготовления древесно-стружечных плит.

Существенное повышение комплексности использования древесного сырья достигается при утилизации коры и зелени. Они образуются при переработке

древесины в количествах, соизмеримых с количеством нефти, вовлекаемой в химическую переработку [94, 95]. На основе химической переработки коры и древесной зелени можно создать новые технологические процессы получения дорогостоящих органических соединений сложного состава. При этом существенный вклад в производство биологически активных и других уникальных соединений из этого сырья может внести органический катализ.

Особое внимание при разработке новых процессов конверсии древесного сырья уделяется комплексным схемам, позволяющим достичь полной утилизации биомассы древесины. Варианты таких схем приведены на рис. 2, 3.

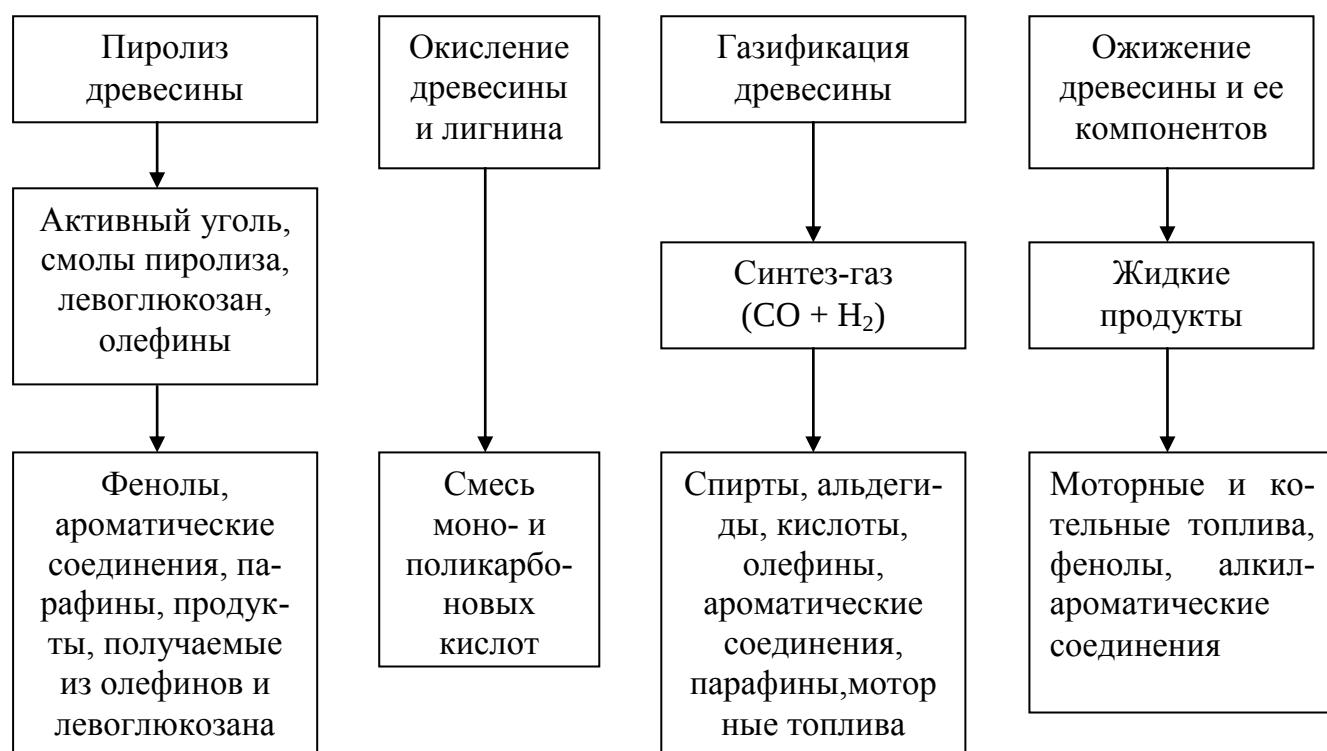


Рис.2. Схема получения ценных органических веществ из биомассы древесины

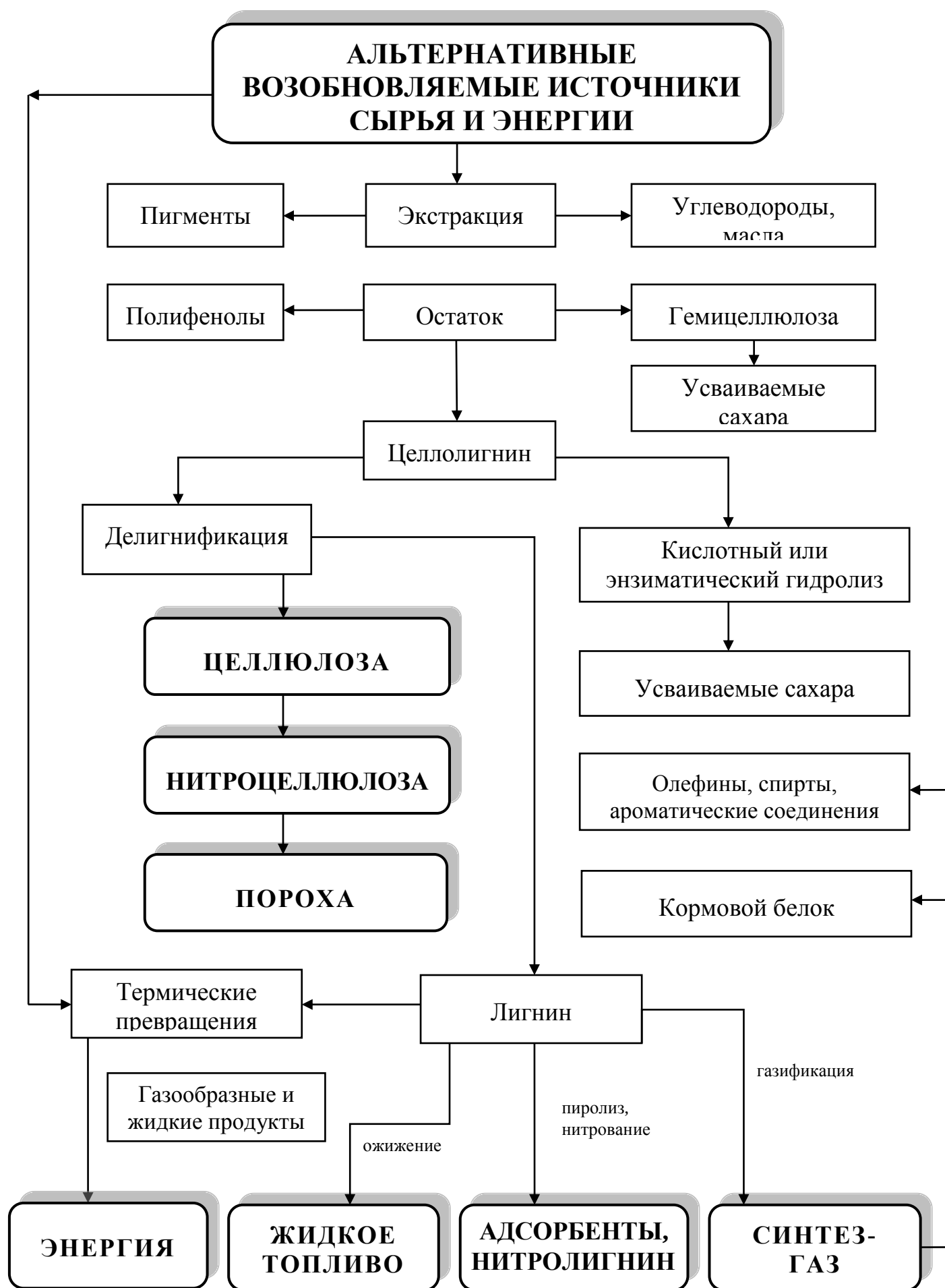


Рис. 3 Схема комплексной переработки растительной биомассы

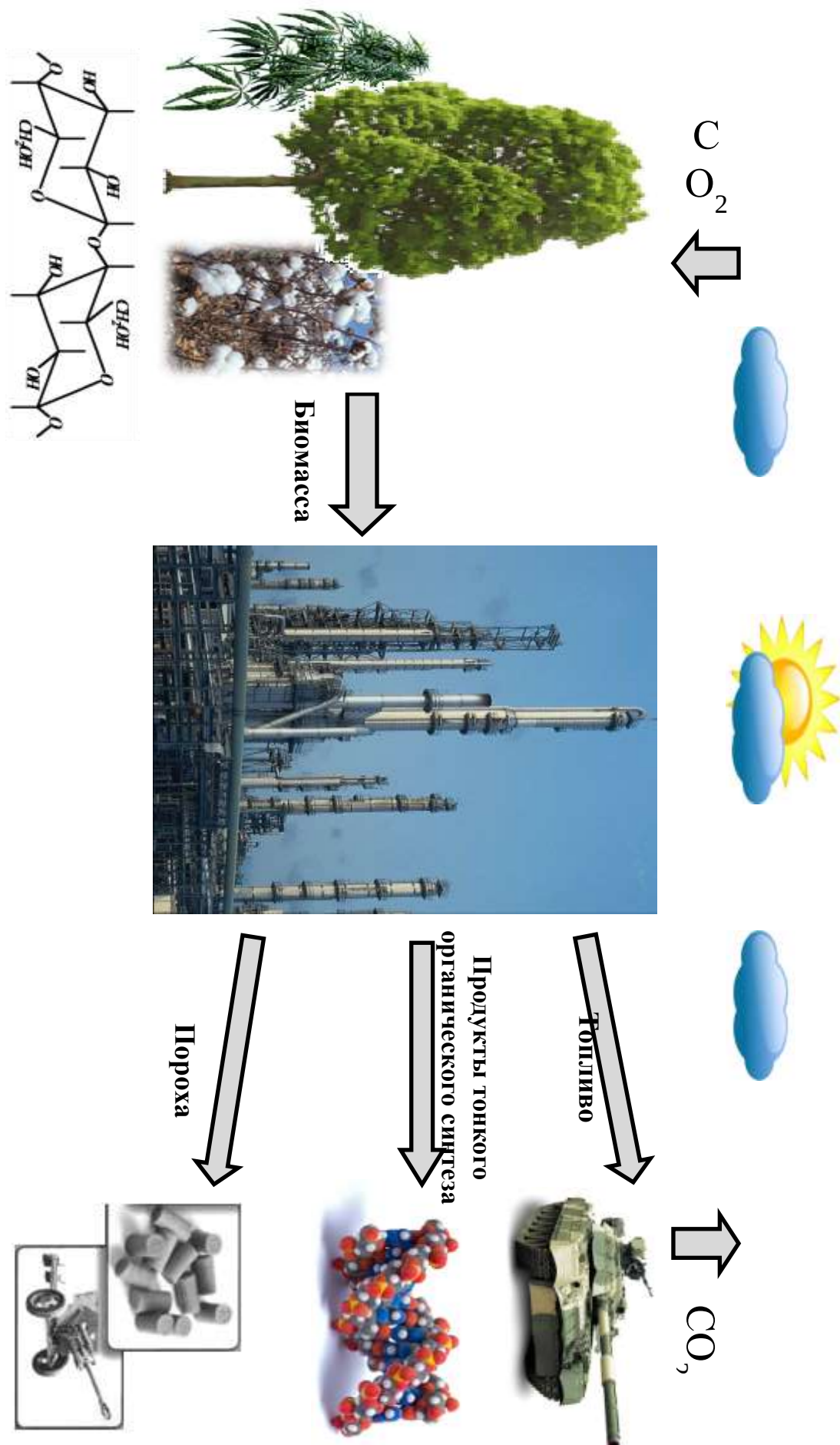


Рис. 3.1 Схема комплексной переработки растительной

Комбинация экстрактивных, ферментативных, химических и термохимических превращений позволяет получить набор ценных химических веществ и продуктов топливного назначения. Основная часть приведённых на схеме процессов осуществляется с помощью катализаторов различного типа: кислотного, окислительно-восстановительного и ферментов.

Ранее было показано, что применение соответствующих катализаторов позволяет осуществить комплексную переработку жидких и газообразных продуктов, полученных при конверсии растительного сырья. Газовые и сточные выбросы, содержащие примеси вредных органических веществ, могут быть очищены пропусканием их через неподвижный или псевдоожиженный слой катализатора дожигания. Применение методов каталитического дожигания не требует дополнительных энергозатрат, так как реакции окисления являются экзотермичными. В том случае, если концентрация органических примесей достаточно велика, появляется возможность дополнительного съёма тепла с каталитического дожигателя в виде пара или горячей воды.

Известно, что катализаторы окислительно-восстановительного типа могут эффективно использоваться для очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств. Одной из наиболее острых является проблема обезвреживания фенолсодержащих стоков. Перспективно применение методов каталитического жидкофазного окисления для превращения, растворённых в водных стоках лигносульфонатов в карбоновые кислоты. Растворы последних могут являться субстратами для выращивания дрожжей. Некаталитическое жидкофазное окисление трудноутилизируемых органических отходов протекает в довольно жёстких условиях: температура 300–375 °С, давление 2–2,8 МПа. Имеются сведения о том, что применение некоторых катализаторов окисления позволяет осуществлять окисление лигносульфоната в водных растворах при гораздо мягких условиях [Тарабанько В.Е., 1988 г.].

С помощью катализаторов окисления на основе 0,01–0,05 % щелочного раствора натриевых солей сульфопроизводных кобальта можно обеспечить регенерацию химикатов из дымовых газов сульфатно-целлюлозного производства.

Для очистки выбросов серосодержащих газов сульфатно-целлюлозного производства применим метод адсорбционно-каталитического окисления в щелочном растворе в присутствии гомогенного катализатора – натриевой соли тетрасульфопталоцианина кобальта. В результате проведённых испытаний установлено, что при температуре щёлока около 90 °С и концентрации катализатора 15 мг/г степень очистки газовых выбросов от H_2S превышает 99,9 %. Оптимальная концентрация катализатора для доведения содержания сернистых соединений до санитарных норм составляет 80–100 мг/л. В работе [Денисов В.В. докл. Всесоюзн. научно-практ. конф., Архангельск, 1983 г.] показана целесообразность применения алюмооксидных катализаторов (содержат Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 или Co_3O_4 , MnO_2 , CuO) для очистки от СО и органических соединений отходящих газов кислородно-щелочной обработки целлюлозы.

Катализаторы на основе соединений переходных металлов (например, железа) применяются в процессе утилизации щёлока натронной варки. При добавлении в чёрный щёлок Fe_2O_3 (в соотношении Fe_2O_3 : Na_2CO_3 , равном 1:0,8) достигается высокая степень каустизации белого щёлока. Оптимальная продолжительность процесса составляет 2 ч, при этом степень каустизации равна 91,9 %. Оксид железа после отделения от белого щёлока, промывки, сушки и измельчения не теряет своей химической активности и может повторно использоваться в системе автокаустизации отработанного натронного щёлока. Показана возможность регенерации NaOH из черных щёлоков натронной варки методом автокаустизации с применением в качестве катализатора промышленного гематитового концентрата. Для каталитической интенсификации процесса восстановления Na_2SO_4 в Na_2S в сульфатном регенерационном котле целесообразно использовать часть осадка, образующегося при осветлении зелёного щёлока. Этот осадок, содержащий FeS , подаётся в отработанный чёрный щёлок, который поступает на регенерацию. Концентрация железа в нем составляет 0,05–5 %, и этого достаточно для снижения температуры в регенерационной печи с 810–820 до 650 °С. Каталитическое окисление белого щёлока кислородом воздуха перед его использованием в процессе сульфатной делигнификации

древесины позволяет усовершенствовать технологию сульфатно-целлюлозного производства. При этом повышается выход целлюлозы, сохраняются её товарные свойства и снижается на 50–60 % образование дурнопахнущих соединений восстановленной серы. Для решения проблемы утилизации твёрдых отходов биомассы используется её анаэробное разложение до метана и диоксида углерода. Технология процессов освоена в промышленном масштабе в реакторах ёмкостью от 500 до 4500 м³ [96]. Теплотворная способность биогаза может варьировать в широких пределах, но обычно достаточна для его использования в модифицированных бойлерах, дизельных и карбюраторных двигателях.

Достижения в области биотехнологической переработки щёлоков целлюлозно-бумажной промышленности рассмотрены в обзоре [97]. В работе [98] описана пилотная установка для анаэробноаэробной обработки конденсатов выпарки сульфитных щёлоков и приведены результаты опытно-промышленных испытаний процесса. В последнее время много работ посвящено новым гетерогенно-каталитическим методам конверсии лигноцеллюлозной биомассы в химические продукты [99–100].

Для повышения экономической эффективности в ряде случаев целесообразна совместная переработка различных видов органического сырья. Например, известно, что каталитическая гидрогенизация бурого угля в жидкое топливо ускоряется при добавлении гидролизного лигнина. Положительный эффект достигается в других процессах, связанных с термохимической переработкой угля и лигнина. С учётом большого объёма отходов гидролизного лигнина и других побочных продуктов химической переработки древесины, а также перспектив промышленного освоения процессов энергохимической переработки бурых и сланцев может быть предложена схема комбинированной переработки углей, лигнина и других древесных отходов, представленная на рис. 4. Эта схема безотходной переработки угля и лигнина включает в качестве основных звеньев новые способы каталитического пиролиза, ожижения и газификации угольного и древесного сырья, а также процессы каталитической конверсии жидких и газообразных продуктов угольного и древесного происхождения.

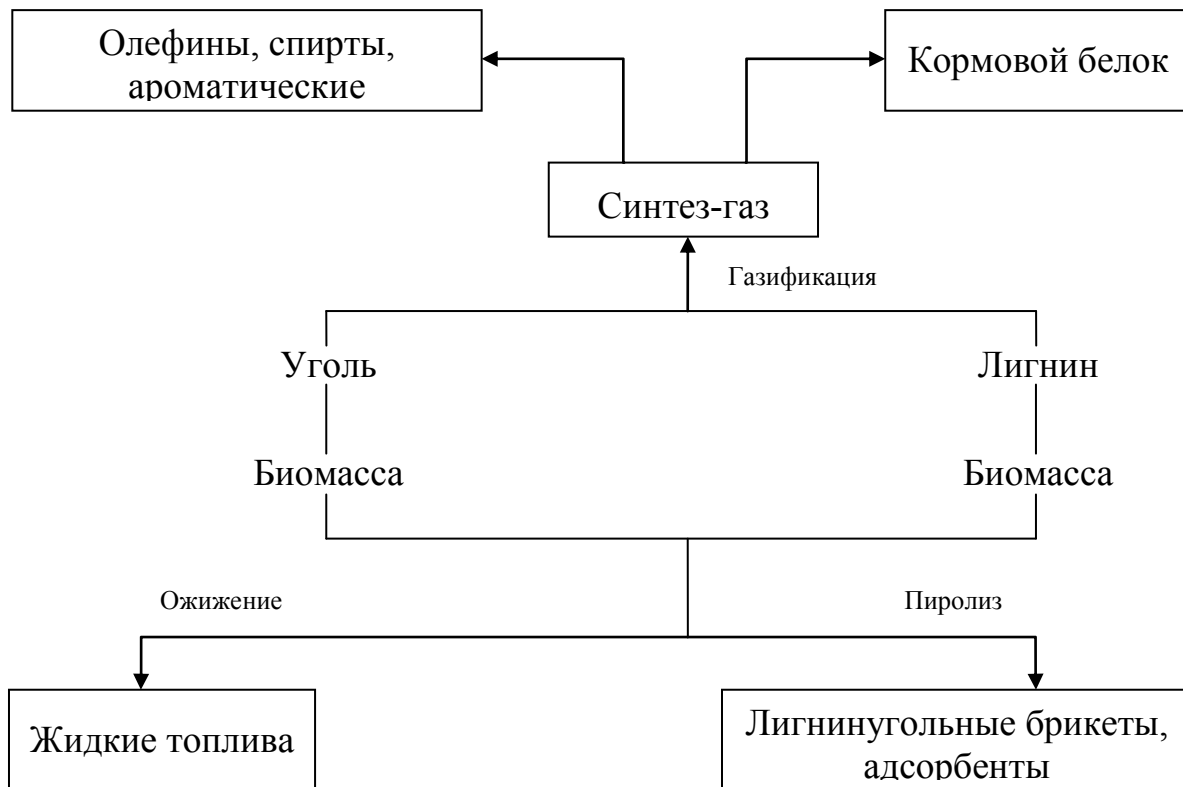


Рис. 4. Схема совместной переработки угля, лигнина и биомассы

В последние годы активно развиваются научные исследования в области химической переработки лубяных культур, и связано это, прежде всего с тем, что Россия в настоящее время собственных источников хлопкового сырья не имеет. Россия традиционно являлась поставщиком льняной продукции. Доля России в мировом сборе льна в 1909–1915 гг. составляла 82–91%. В начале прошлого века Россия экспортировала более 35 тыс. тонн льноволокна и являлась основным поставщиком льняного сырья для стран Восточной и Западной Европы.

Анализ передового опыта льняных компаний свидетельствует, что при должной организации бизнеса льноводство может быть весьма прибыльным. Нечерноземная зона, Приуралье, Сибирь с умеренным прохладным климатом – это исторически сложившаяся природная зона произрастания льна.

Для обеспечения стабильной работы текстильных предприятий ежегодно отечественные хлопкоперерабатывающие производства импортировали 250–300 тыс. тонн хлопкового волокна. Однако сегодня хлопок – дефицит. Его цена на мировом рынке возросла в 5–7 раз. Решение проблемы импортозамещения и

укрепления сырьевой базы отечественной текстильной промышленности возможно при замене хлопка льном. Сегодня потребность в льняном котонине для текстиля, медицины, оборонной промышленности, строительства составляет более 200 тыс. тонн.

Успешная реализация новых направлений в переработке льна требует активизации научного потенциала и создания новых отечественных технологий направленных на разработку наукоёмких технологий, которые в качестве источника целлюлозы в первую очередь рассматривают отечественное традиционное сырьё – хвойную, лиственную древесину, а так же однолетние и многолетние растения (лубяные культуры). Передовая отечественная наука [101–116] и зарубежный опыт показывают, что химическая переработка лубяных культур позволит значительно расширить ассортимент продукции, выпускаемой из растительной биомассы и уменьшить зависимость России от хлопкового сырья.

Некоторые выводы. Обоснование актуальности переработки альтернативных возобновляемых источников сырья.

Необходимость постепенного вовлечения в энергетику и химию не нефтяных источников органического сырья и энергии обуславливает резкое возрастание интереса к энергохимической переработке угля и растительной биомассы. Перерабатывать твёрдое органическое сырьё гораздо труднее, чем жидкое и газообразное. Применение высоких температур и давлений требует больших капитальных затрат. Поэтому получение синтетических топлив и химических продуктов из угля и биомассы экономически оправдано лишь для регионов с дешёвыми источниками этого сырья. Применение эффективных катализаторов и новых каталитических процессов позволяет преодолеть многие недостатки, присущие традиционным способам переработки твёрдого органического сырья. Несомненно, что катализ может внести в эту область такие же коренные преобразования, какие были осуществлены в нефтепереработке в 40-е годы этого столетия благодаря применению соответствующих катализаторов.

Использование катализаторов в переработке твёрдого органического сырья имеет свои специфические особенности, что требует разработки оригинальных

методов введения катализаторов в сырьё, новых способов реализации каталитических процессов и эффективных технологических решений. К настоящему времени предложены и реализованы различные приёмы, позволяющие достичь эффективного контакта катализатора с твёрдым сырьём. К ним относятся способы введения катализатора в твёрдый материал за счёт взаимодействия с реакционноспособными группами последнего; применяются растворенные и расплавленные каталитические системы. Большие потенциальные возможности заложены в методах опосредованного катализа, которые позволяют воздействовать на превращение угля или биомассы путём ускорения жидко- и газофазных реакций, протекающих в реакционной среде одновременно с конверсией твёрдого материала. В последнем случае могут применяться традиционные катализаторы, разработанные для процессов нефтепереработки и нефтехимии.

К настоящему времени наиболее подробно изучены только каталитические процессы ожижения угля. В результате подбора эффективных катализаторов удалось понизить давление в процессе гидрогенизации угля с 30–70 до 10–15 МПа и улучшить качество образующихся жидких продуктов. Наиболее интенсивное протекание процесса наблюдается в присутствии Н-донорных растворителей. В этом случае реализуется опосредованный механизм ожижения: деполимеризация угля осуществляется за счёт передачи водорода от Н-донорного растворителя, затем последний гидрируется молекулярным водородом, активированным на катализаторе. Применяются различные катализаторы гидрогенизации угля, начиная от традиционных алюмокобальтмолибденовых катализаторов нефтепереработки и кончая рудными материалами, содержащими железо в качестве основного компонента. В процессе гидрогенизации происходит дезактивация катализаторов за счёт коксования, осаждения различных металлов в его порах и химического отравления. Для исключения дорогостоящей стадии регенерации активного компонента целесообразно применять дешёвые катализаторы. В условиях опосредованного катализа процессов ожижения угля эффективность рудных материалов часто сопоставима с таковой синтетических катализаторов, содержащих такие дорогие металлы, как молибден, кобальт, никель.

С практической точки зрения большой интерес представляют процессы каталитического ожижения угля синтез-газом в присутствии паров воды. Применение синтез-газа вместо чистого водорода позволяет значительно снизить затраты на процесс за счёт исключения стадии выделения CO и H_2 , очистки и конверсии CO. В связи с этим весьма перспективны исследования по подбору эффективных каталитических систем гидрогенизации угля синтез-газом.

В присутствии монооксида углерода, воды и щелочных катализаторов можно превратить в смесь жидких и водорастворимых продуктов биомассу растений. Применение для этих целей дорогого водорода менее целесообразно, чем CO, вследствие его больших затрат на удаление кислорода из растительного сырья в виде H_2O . В процессе ожижения монооксидом углерода кислород биомассы удаляется в виде CO_2 . Применение процессов каталитического ожижения с целью получения моторных топлив может быть экономически оправдано в местах большого скопления растительных отходов.

Воздействие катализаторов на термическое превращение твёрдого органического сырья, осуществляемое в инертной атмосфере, исследовано в меньшей степени, чем в среде H_2 и CO. На примере термических превращений древесины и её компонентов (целлюлоза, лигнин) установлено, что, применяя соответствующие катализаторы, можно регулировать выход и состав твёрдых, жидких и газообразных продуктов. Принципиально новые возможности в термической переработке открываются при использовании аппаратов с кипящим слоем катализатора окисления. В условиях окислительного пиролиза катализатор, способствуя окислению выделяющихся из угля летучих веществ, позволяет осуществлять с высокой эффективностью переработку пылевидного бурого угля в облагороженное твёрдое топливо, полукоксы, дешёвые угольные адсорбенты. При каталитическом пиролизе древесины в присутствии металлического железа протекают процессы крекинга высокомолекулярных соединений. В результате с повышенным выходом образуются жидкие продукты с низким содержанием кислородсодержащих соединений и тяжёлых углеводородных фракций.

Одним из наиболее перспективных направлений химической переработки

твёрдого органического сырья является его газификация. В зависимости от условий газификации можно получать топливный газ, заменитель природного газа и синтез-газ, являющийся сырьём для каталитического синтеза разнообразных органических соединений и моторных топлив. Применением катализаторов удаётся снизить температуру газификации при сохранении высокой скорости процесса и регулировать состав образующихся продуктов.

За последние 10 лет выполнен большой объём исследований по подбору катализаторов газификации угля и выяснению их роли в газификации углерода кислородом, водяным паром, диоксидом углерода и водородом. В парокислородной газификации угля и биомассы, используемой для получения синтез-газа, эффективно применение катализаторов на основе соединений щелочных металлов.

При газификации угля водородом с получением так называемого синтетического природного газа наиболее эффективны катализаторы, содержащие соединения переходных металлов. Предложены различные механизмы каталитической газификации углерода в синтез-газ, многие из которых объединяются в рамках циклической схемы, предполагающей чередование стадий восстановления и окисления катализатора в результате взаимодействия с углеродом, кислородом и водяным паром. Для промышленного освоения процессов каталитической газификации предстоит разработать оптимальные приёмы использования катализаторов. Как показывают результаты выполненных исследований, хороший эффект достигается при применении расплавленных катализаторов и катализаторов, способных возгоняться в условиях процесса. Для того чтобы исключить стадию регенерации катализатора, изучается возможность применения дешёвых каталитических систем на основе природных материалов.

При каталитическом окислении угля, древесины и лигнина в мягких условиях образуются смеси ароматических и алифатических кислот, состав которых может изменяться при вариации режимов осуществления реакций.

Для повышения эффективности процессов гидролиза целлюлозосодержащего сырья применяются катализаторы кислотного-основного типа (минеральные и

органические кислоты, основания, хлориды металлов). Скорость гидролиза и состав образующихся продуктов (сахаров, фурфурола и др.) можно регулировать природой катализатора, способом его применения, условиями осуществления каталитического превращения. Проводятся широкие исследования по разработке эффективных и доступных каталитических систем гидролитического расщепления целлюлозо-содержащих материалов на основе ферментов.

Процессы делигнификации древесины при сульфатной, сульфитной и других типах щелочного гидролиза значительно ускоряются в присутствии различных катализаторов, среди которых широко применяются антрахинон и его производные. Механизм каталитического действия антрахинона достаточно хорошо изучен, и это позволяет прогнозировать подбор других катализаторов окислительно-восстановительного типа для процессов каталитической делигнификации лигноцеллюлозных материалов. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по совершенствованию процессов кислородно-щелочной делигнификации древесины и отбелки целлюлозы, а также повышению их экологической чистоты. С этой целью применяются разнообразные катализаторы, участвующие в реакциях радикального типа, различные окислители (O_2 , H_2O_2 , O_3), ингибиторы и органические растворители. Новым способом делигнификации древесины является гидрогенолизная варка, осуществляемая в атмосфере водорода в присутствии катализатора гидрирования.

Заслуживает особого рассмотрения область каталитических превращений жидких и газообразных продуктов, получаемых из угольного и растительного сырья. Основное количество этих веществ представлено продуктами ожижения и смолами пиролиза, синтез-газом, а также смесями органических веществ с невысоким молекулярным весом. В процессах вторичной переработки веществ угольного и растительного происхождения могут успешно применяться катализаторы, разработанные для процессов нефтепереработки и нефтехимии. Однако в ряде случаев специфика химического состава угольных и древесных продуктов требует модификации свойств традиционных каталитических систем. Это относится, например, к переработке продуктов ожижения твёрдого

органического сырья. Наличие в жидких «угольных» продуктах конденсированных ароматических соединений, остатков минеральной части углей и прочих примесей предъявляет особые требования к устойчивости катализаторов к отравлению. Специфической особенностью органических смесей, получаемых при ожижении или пиролизе биомассы, является присутствие значительных количеств кислородсодержащих соединений кислотного и фенольного типа. Наличие этих веществ требует усиления декарбоксилирующих свойств катализатора.

В настоящее время интенсивно развивается каталитическая химия C_1 -молекул, включающая реакции превращения синтез-газа, метанола и метана. Достижения в этой области рассмотрены в ряде недавно опубликованных монографий и могут использоваться при разработке процессов синтеза органических продуктов из твердого органического сырья через стадию его газификации.

Успешное развитие органического катализа за последние 10–15 лет привело к созданию новых классов эффективных каталитических систем. К ним относятся гомогенные и гетерогенизированные системы, ультрадисперсные нанесённые катализаторы на основе соединений переходных металлов, полифункциональные и ферментативные каталитические системы и др. При использовании этих катализаторов в процессах угле- и лесохимии существенно возрастут рентабельность и экологическая чистота производств, комплексность переработки органического сырья.

Применение катализаторов в процессах химической модификации целлюлозы, древесины и лигнина позволяет получать новые материалы с разнообразными свойствами. Имеются многочисленные примеры использования катализаторов различного типа (кислот, оснований, ионов переходных металлов) для осуществления реакций этерификации целлюлозы, превращения ОН-групп целлюлозы, древесины, лигнина (алкилирование, ацетилирование и др.), привитой сополимеризации с различными мономерами.

Каталитические процессы позволяют реализовать комплексную утилизацию органического сырья за счёт повышения выхода целевых продуктов, разработки

принципиально новых путей утилизации твёрдого сырья с минимальным выходом побочных веществ, комбинации в едином комплексе эффективных каталитических процессов конверсии твёрдого органического сырья, жидких и газообразных продуктов его переработки. Затраты на катализатор, как правило, в каталитических процессах не превышают нескольких процентов от общих затрат на производство целевых продуктов.

Среди процессов каталитической переработки углей и биомассы наиболее высокий уровень промышленной апробации получили процессы, в основе которых лежат способы ожижения, в частности процесс Эйч-Коул. Способы каталитической газификации и пиролиза угля, переработки синтез-газа в моторное топливо проходят технологическую отработку в масштабе пилотных установок.

Трудно переоценить роль катализа в решении проблем промышленной переработки древесины и прежде всего в таких крупнотоннажных отраслях, как гидролизная и целлюлозно-бумажная. Для повышения экологической чистоты и комплексности утилизации целлюлозосодержащего сырья отрабатываются новые методы каталитической делигнификации древесины и отбелки целлюлозы, совершенствуются процессы гидролиза в плане применения новых каталитических систем и оптимальных технологических режимов, осваиваются каталитические методы очистки газовых выбросов, сточных вод, утилизации лигнина, регенерации химикатов. Интегрирование каталитических процессов обеспечит безотходную утилизацию древесины, а также позволит осуществить эффективную переработку различных видов органического сырья, например угля и лигнина.

1.2 Основные положения молекулярной теории делигнификации. Механизм химических превращений углеводной и полифенольной компоненты растительной биомассы

В настоящее время назрела необходимость обобщения новейших экспериментальных данных в области каталитической конверсии твёрдого органического сырья с тем (растительной биомассы, угля, сланцев), чтобы усилить интерес к этой перспективной области исследований и стимулировать её целенаправленное развитие.

В первую очередь должны быть упомянуты щелочные процессы с применением восстановителей и окислителей. Сильными (восстановительными) свойствами обладает боргидрид натрия NaBH_4 ; уже очень небольшая добавка боргидрида вызывает восстановление концевых карбонильных групп полисахаридов в первичные спиртовые и в заметной степени препятствует развитию реакции отщепления. Что касается выхода целлюлозы из древесины, то добавка 1.0 % боргидрида к массе хвойной древесины увеличивает его примерно на 5 %.

Иллюстрацией могут служить данные Г.С. Косой [117], показывающие, что при увеличении расхода боргидрида до 4.0 % к массе древесины сосны выход целлюлозы увеличивается на 7.0 %, при увеличении степени провара на 8 перм. ед. Как показал Диаконеску [118], при варке сосновой древесины увеличение выхода целлюлозы при добавке к щелоку боргидрида является результатом лучшего сохранения глюкоманнана, тогда как выход клетчатки возрастает незначительно (примерно на 1,0 %). Сульфатная целлюлоза, получаемая после боргидридной варки, отличается по сравнению с обычной лучшей размалываемостью.

Большой интерес представляет метод натронной варки с добавкой в качестве восстановителя гидразина $\text{NH}_2\text{-NH}_2$. В России способ натронно-гидразинной варки был разработан проф. Д.В.Тищенко и Г.С. Чиркиным [119]. Эти исследования позволили установить, что при расходе гидразина 10–15 % к массе а.с. древесины выход целлюлозы повышается примерно на 10 %, причём получается совершенно светлая целлюлоза, белизной порядка 75 %.

Оценивая экономические возможности этого метода, надо принять во внимание, что расход активной щелочи на натронно-гидразинную варку, как и на боргидридную, значительно сокращается ввиду меньшего содержания кислых карбоксильных групп в продуктах разрушения углеводов. При сульфатной варке добавка гидразина даёт вполне определённый положительный эффект в приросте выхода целлюлозы при высоких физико-механических показателях.

Г.А. Пазухина, Ю.Н. Непенин [120] в своих исследованиях, кроме боргидрида и гидразина, испытала действие добавок ряда других восстановителей

– оксима ацетона, станнита натрия, металлического цинка. При этом было выяснено, что присутствие в натронном варочном щёлоке различных по своей природе восстановителей не только позволяет повысить общий выход целлюлозы из древесины, но в известной степени влиять на углеводный состав.

В качестве окислительных реагентов при натронной варке наибольшее значение имеют сера и полисульфиды, которые переводят концевые альдегидные группы полисахаридных молекул в карбоксильные. Благоприятное действие серы объясняется её химическим растворением в натронной щелочи с образованием полисульфидов. Следовательно, сера как окислительный реагент проявляет своё влияние через полисульфиды и в этом отношении варка древесины с добавкой элементарной серы является разновидностью полисульфидного процесса.

Полисульфидный способ варки целлюлозы впервые был осуществлён в промышленном масштабе в 1964 г. Полисульфиды натрия представляют собой соли слабой полисульфидной кислоты Na_2S_n , где $x=2\div 6$. Замечено, что повышение выхода и изменение свойств полисульфидной целлюлозы зависят от метода приготовления полисульфидного щёлока. Различают два основных метода получения полисульфидного щёлока. Первый метод сводится к добавке в щёлок элементарной серы, которая, растворяясь в смеси при температуре до $100\text{ }^\circ\text{C}$, даёт смесь полисульфидов. Второй метод получения полисульфидного щёлока состоит в окислении белого сульфатного щёлока кислородом воздуха в присутствии специальных катализаторов.

Увеличение выхода целлюлозы по сравнению с выходом при сульфатной варке, по различным данным, составляет от 1 до 2 % на каждый процент полисульфидной серы к массе древесины [121]. Наибольший прирост выхода наблюдается в пределах расхода серы от 1 до 4 % к массе древесины. По своим физико-механическим показателям полисульфидная целлюлоза характеризуется более высоким сопротивлением разрыву по сравнению с сульфатной. Размалывается полисульфидная целлюлоза значительно легче, чем сульфатная: расход энергии на размол сокращается примерно на 15-30 % [122].

В 1975 г. Холтон [123, 124] сделал крупное открытие, обнаружив каталитически ускоряющее действие на процесс щелочной делигнификации очень небольших (0.01-0.1 % к массе древесины) добавок в варочный щелок антрахинона (АХ). На сегодняшний день антрахинон является одним из немногих катализаторов, существенно ускоряющим щелочную варку [125]. Сокращение продолжительности варки при получении целлюлозы одинаковой степени провара при добавках антрахинона для сульфатного способа составляет 15–30 %, для натронного может достигать 50 %. Повышение выхода целлюлозы является прежде всего следствием сокращения продолжительности варки, т.е. продолжительности воздействия на углеводную часть древесины щёлочью. Увеличение выхода целлюлозы при сульфатной варке хвойной древесины до одинаковой степени провара может составить 1,5–2,0 %, при натронном способе до 3,0 – 5,0 %. У натронных целлюлоз, полученных варкой с добавкой антрахинона, механическая прочность существенно улучшается и приближается к прочности сульфатной целлюлозы [126, 127].

В последние годы исследуется новые окислительно-восстановительные катализаторы хиноидного типа. Существует принципиальная возможность получения таких катализаторов из природных полифенольных веществ - лигнинов. Болгарскими исследователями при использовании в качестве добавки древесной смолы, полученной пиролизом древесины, достигнуто увеличение выхода сульфатной целлюлозы из соломы до 7 % при улучшении ее физико-механических показателей [128]. Щелочная варка древесины тополя с добавкой продуктов сухой перегонки древесины в количестве 3,0 % к массе древесины позволяет увеличить выход целлюлозы на 2,0 %.

Таким образом, открывается возможность использования модифицированных препаратов лигнина в качестве добавок при щелочных варках древесины.

Австралийские исследователи запатентовали способ варки лигноцеллюлозного материала с добавками, ускоряющими делигнификацию и являющимися ингибиторами окисления (Патент 529777, Австралия). Добавки

представляют собой хиноны, гидрохиноны, 9,10-дикетогидрохиноны, 9,10-дигидроксигидроантрацен и их производные. Расход добавок составляет 0,01 – 5,0 % к массе древесины. При сульфатной варке древесины бука с добавками выход целлюлозы возрос на 2.0 % при неизменной жёсткости.

Исследовано каталитическое действие металло-органических комплексов, которые представляют собой тетрасульфоталоцианины кобальта, марганца, меди, железа. Выход натронной целлюлозы, как и при применении антрахинона, повышается на 1,5–2,0 % [126].

Таким образом, использование различных добавок в качестве катализаторов делигнификации древесины щелочным способом позволяет решать ряд проблем, связанных с охраной окружающей среды и получением продукта с большим выходом и более высокого качества.

Щелочная делигнификация древесины, её назначение и механизм протекающих при этом химических реакций

Щелочной варочный процесс представляет собой довольно сложный комплекс различных процессов, на которые оказывают влияние многие факторы - физические и химические, такие как морфологическая структура волокна, локализация лигнина в древесной ткани, проникновение химикатов, набухание и термическая коалесценция лигнина, разрыв лигнин-углеводных связей, химическая деградация макромолекулы лигнина, способность ее фрагментов вступать во вторичные реакции конденсации, стабилизация фрагментированных молекул за счет сольватации и сил электростатического отталкивания, удаление продуктов реакции из реакционной зоны за счёт диффузии и многие другие.

Связь между лигнином и полисахаридами, распределение лигнина в древесной матрице

Наличие лигноуглеводных связей долгое время было дискуссионным вопросом. Их изучению посвящено большое количество исследований, которые систематизированы в ряде монографий [129–131]. Одни исследователи считали, что связь лигнина с полисахаридами ассоциативна и осуществляется за счет хемосорбции, водородного связывания, силами Ван-дер-Ваальса. Другие

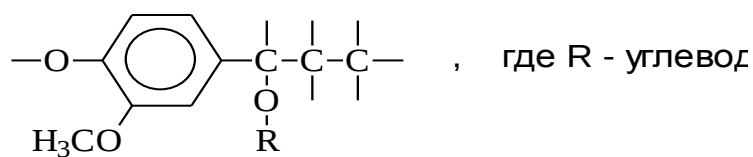
приводили достаточно веские экспериментальные доказательства о наличии химических связей между лигнином и полисахаридами. Последняя точка зрения все более находит подтверждение. Сложность изучения лигноуглеводных связей заключается в отсутствии избирательных методов воздействия на них. Все химические методы приводят не только к деструкции лигноуглеводных связей, но и самой молекулы лигнина. Бьеркман [132, 133] при разработке метода получения лигнина механического размола (MWL) исследовал так называемый лигнино-сахаридный комплекс, который удается извлечь из измельченной древесины диметилформамидом. Подобным образом Браунелл [134, 135] исследовал прочность, размер и форму молекул и характер замещения лигнино-сахаридных комплексов MWL ели. Его результаты свидетельствуют об устойчивости связи лигнина с сахарами к действию щелочи при температуре ниже 100 °С. Выделение лигнина и неустойчивого к щелочам лигно-сахаридного комплекса является результатом известной реакции отщепления гемицеллюлоз (peeling), а не гидролиза сложноэфирной связи.

Сравнение молекулярного веса и состава лигнино-сахаридного комплекса с молекулярными весами выделенных из него лигнинов и полисахаридов показало, что этот комплекс состоит из простых молекул гемицеллюлоз со степенью полимеризации 18, связанных со сравнительно простыми молекулами лигнина, имеющими молекулярный вес (среднечисловой) 3500. В неизмельченной древесине ели приблизительно одна лигнино-полисахаридная связь приходится на 44 гемицеллюлозные сахаридные единицы.

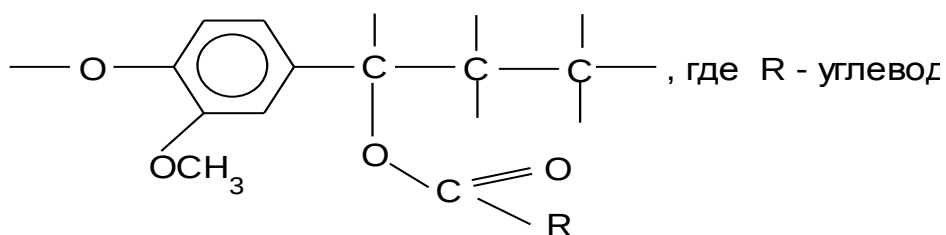
Параллельное исследование [136, 137] на модельных соединениях показало, что основная часть лигнина в таком комплексе связана фенилглюкозидными связями с сахаридом и, возможно, сложноэфирными связями между лигнином и уроновыми кислотами.

В настоящее время предполагают возможным существование следующих типов связи [138]:

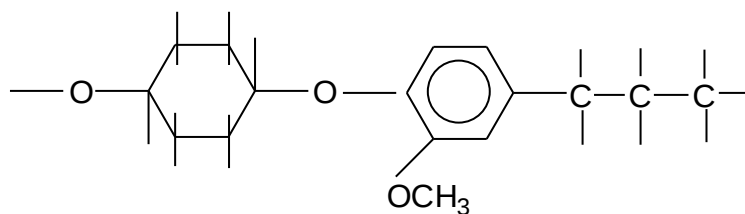
1. Простая эфирная связь в α -положении боковой цепи лигнина. Эта связь легко гидролизуеться кислотами, но устойчива к щелочному гидролизу.



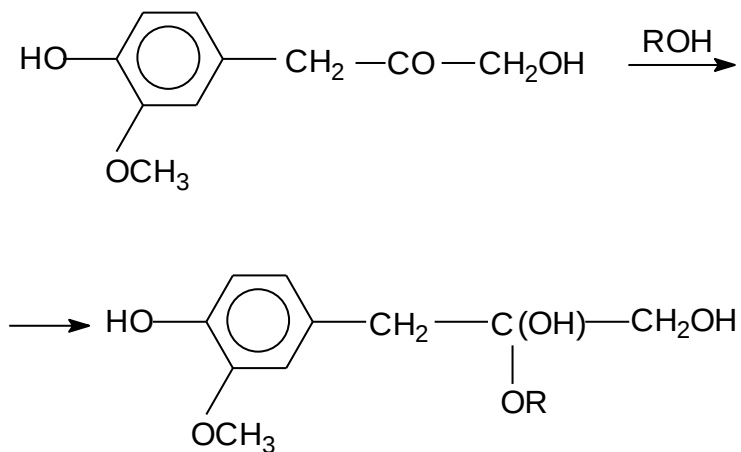
2. Сложноэфирная связь в α -положении боковой цепи лигнина. Эта связь гидролизуется даже при мягком щелочном гидролизе.



3. Фенилгликозидная связь. Связи такого типа гидролизуются кислотами.



4. Полуацетальные связи.



В заключение следует сказать, что нет сомнения в существовании связи между лигнином и сахарами. Неизвестно, весь ли лигнин связан с полисахаридами и, наоборот, насколько полно полисахариды связаны с лигнином.

Распределение лигнина в тканях древесины в зависимости от строения клеток изображено на рис. 5 [138, 139].

Распределение лигнина по сечению трёх слоёв вторичной оболочки (S1, S2, S3), срединной пластинки (M) и первичной оболочки было установлено при помощи УФ - спектроскопии. Содержание лигнина меняется от характера тканей, растительных органов, возраста растения и ряда других факторов.

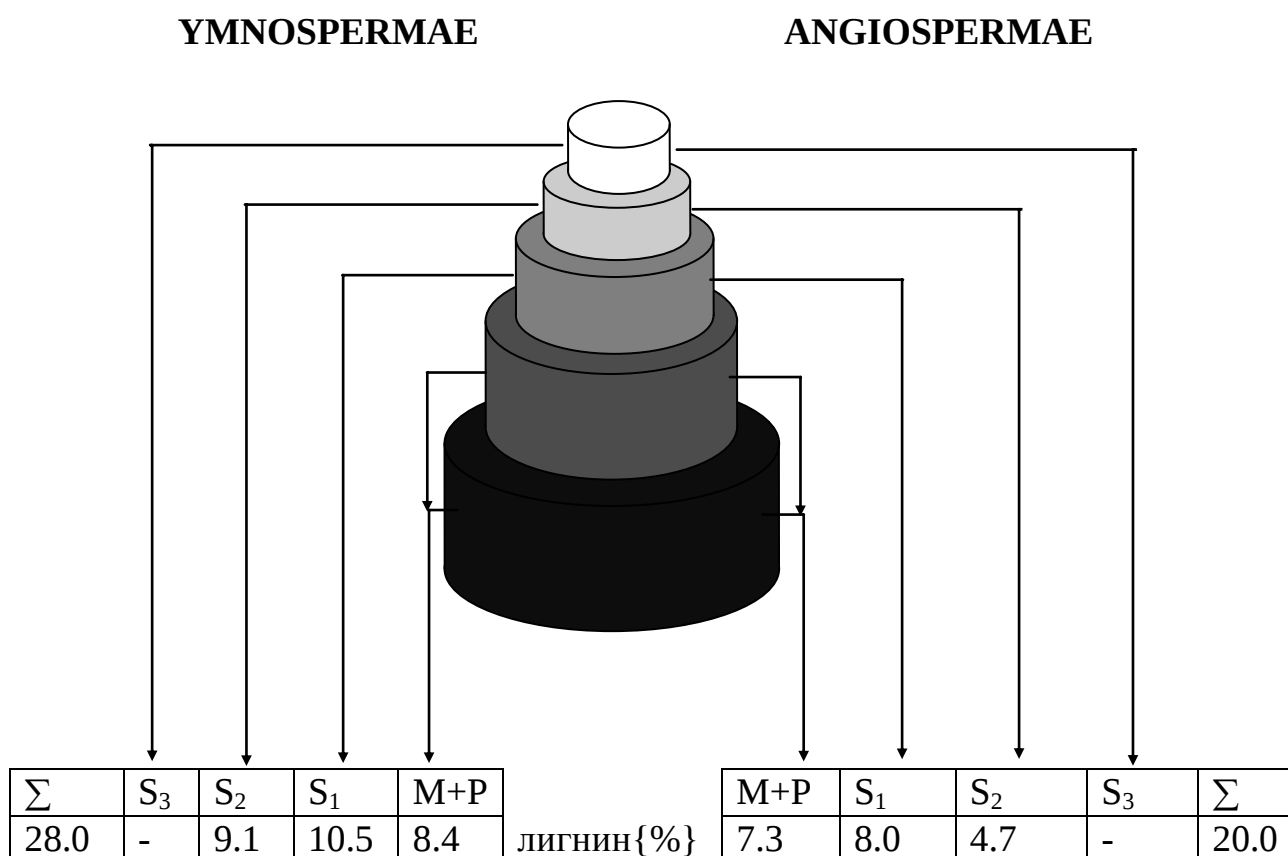
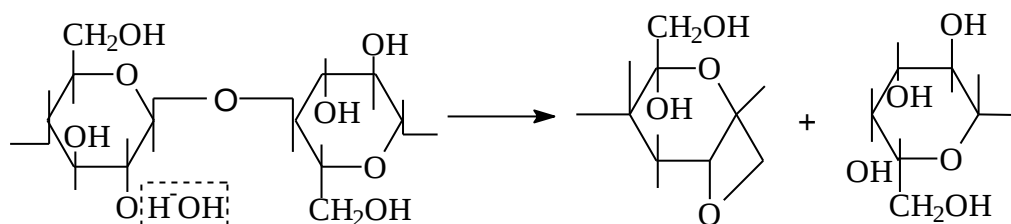


Рис. 5. Распределение лигнина в тканях древесины

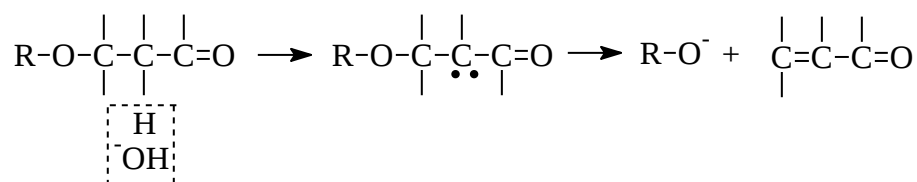
К вопросу о механизме конверсии биомассы в присутствии катализаторов

При щелочных варках древесины происходит разрушение макромолекулы лигнина, переход его в раствор и частичное разрушение полисахаридов.

Разрушение углеводной компоненты древесины в щелочной среде включает несколько механизмов [140]. К первому относится гидролитическая деструкция: протон гидроксила в положении С-2, как обладающий наиболее кислыми свойствами, легко отщепляется под действием гидроксильных ионов, чем активирует распад β -гликозидной связи.



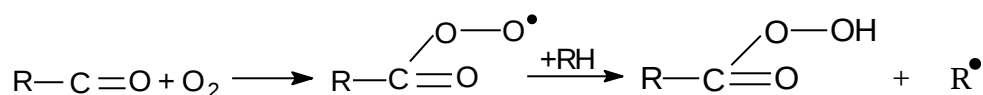
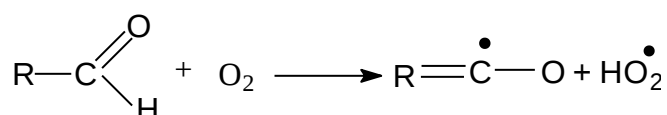
Механизм деполимеризации (peeling) основан на том, что алкокси-группа в β -положении к карбонильной группе отщепляется в щелочи.



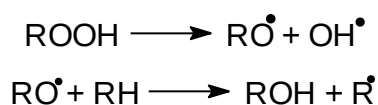
В результате деполимеризации макромолекулы целлюлозы в раствор переходит остаток в виде глюкоизосахариновой кислоты.

Деполимеризация может быть стабилизирована путем окисления концевых мономеров до глюкометасахариновой кислоты, которая устойчива в щелочи и предотвращает дальнейшую деполимеризацию целлюлозы.

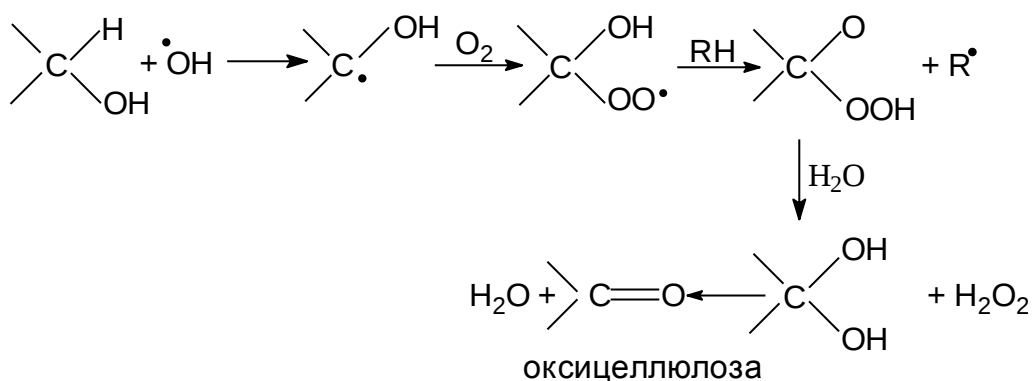
В работе [140, 141] был предложен свободно-радикальный механизм окислительной деполимеризации, который включает стадию инициирования цепного окисления.



стадии автокатализа



Причём, гидроксильный радикал очень активный:



Оксицеллюлоза также подвержена деполимеризации по механизму β -алкоксирасщепления.

Самуэльсон [141] считает, что деполимеризация полисахаридов при щелочной делигнификации имеет влияние на выход углеводов. Так как высокие температуры и щелочная среда усиливают процессы деполимеризации, и следовательно, необходимо разрабатывать методы более мягкого воздействия на щепу во время варочного процесса. Одним из возможных вариантов могут быть методы, основанные на введении в варочный щёлок различных добавок, усиливающих селективность процесса делигнификации [142].

Как отмечалось выше, в ходе процесса варки происходит разрушение лигнина древесины.

Большинство сведений, имеющих в настоящее время по механизму делигнификации при щелочных варках, основано на работах таких учёных, как Адлер, Гирер, Энkvист, Клайнерт и др. Исследования показывают, что в химическом отношении процесс делигнификации является следствием ионных и радикальных реакций фрагментации лигнина [143, 144].

Адлер и Гирер считают, что процесс делигнификации является следствием ионных реакций фрагментации лигнина.

Другую точку зрения высказали Клайнерт и Чиркин с Тищенко [144, 119], рассматривающие варочный процесс как систему гомолитических реакций. Чиркин и Тищенко предложили [119], что значительную роль при щелочной варке древесины играют реакции конденсации лигнина с образованием оксифенилметановых структур. Такие структуры возникают в лигнине за счет

вторичных реакций образования α -5 и α -1 связей при конденсации структур п-оксибензилового спирта с фенольными элементами лигнина.

Таким образом, основные реакции, которые происходят с лигнином древесины при щелочной делигнификации, сводятся к следующим [145, 146]:

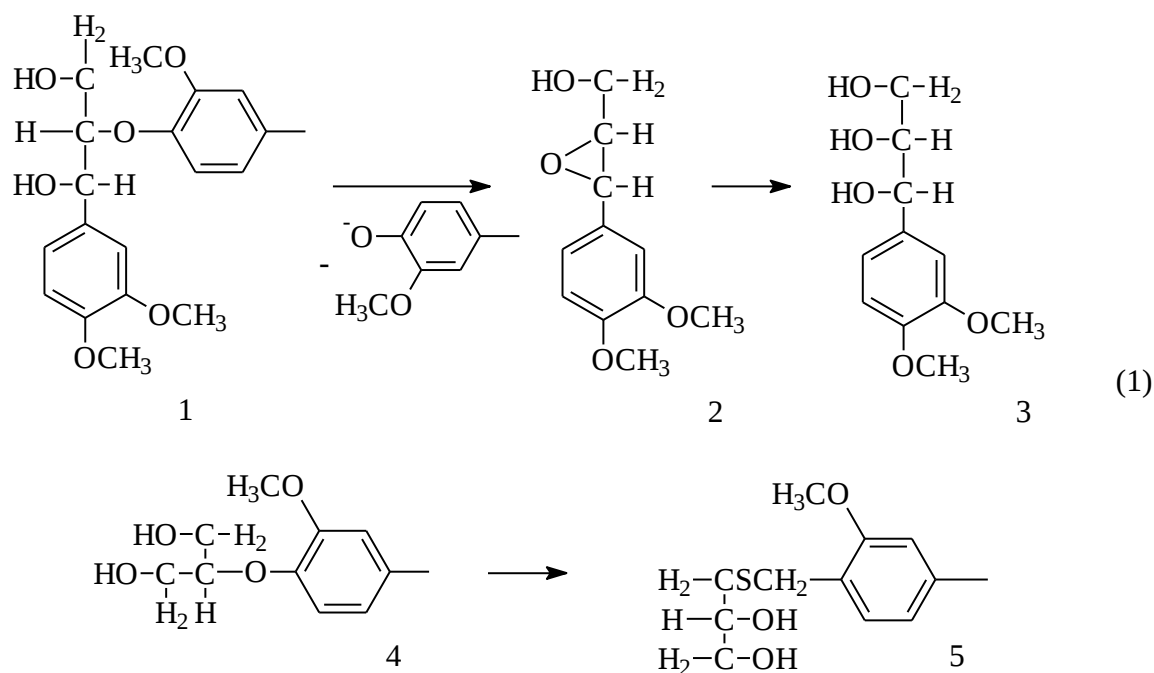
- частичное отщепление метоксильных групп (деметоксилирование лигнина);
- расщепление простых эфирных связей (кислородных мостиков) в лигнине, приводящее к освобождению гидроксильных групп;
- глубокий щелочной гидролиз молекул лигнина, что уменьшает его молекулярную массу и способствует переходу в раствор;
- конденсация остаточного лигнина, сопровождающаяся увеличением его молекулярной массы. Более подробное рассмотрение реакций делигнификации в следующем разделе главы.

Расщепление β -арилэфирных связей

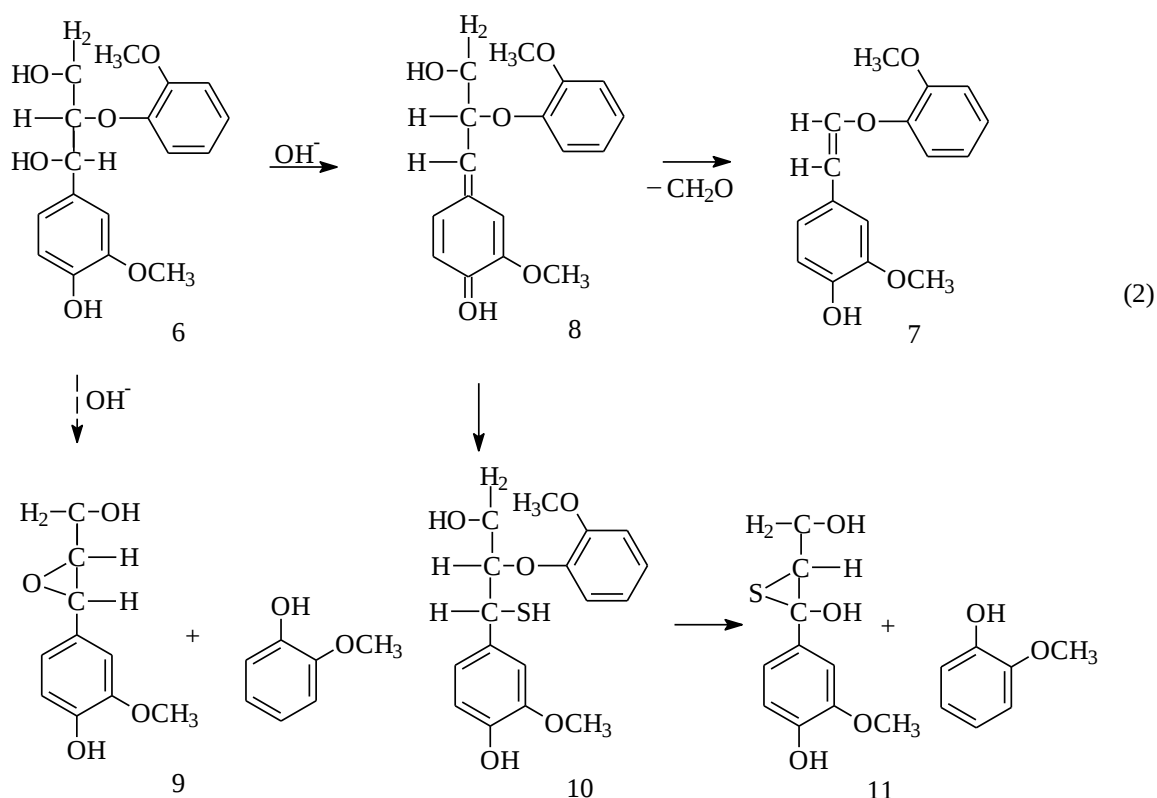
Расщепление β -О-4-алкиларильных связей между фенилпропановыми структурными единицами лигнина – один из важнейших процессов, обеспечивающий делигнификацию биомассы.

Модельный нефенольный β -эфир 1 способен к щелочному гидролизу при наличии свободных гидроксильных групп у соседних α - или γ -углеродных атомов или в том случае, если в α -положении содержится карбонильная группа [146].

Гирер с сотрудниками [147–149] доказали, что расщепление происходит в результате нуклеофильного воздействия смежных гидроксильных групп на β -углеродный атом с образованием эпоксида 2 и отщеплением арильного заместителя в виде феноксидного иона. Затем эпоксид гидролизуеться до арилглицерина 3 (схема 1). По такому же механизму гидролизуеться эфир глицерина 4, что приводит к образованию сульфида 5 [150], при наличии бензилтиола.



Реакции единиц со связью β -O-4, имеющих свободные фенольные гидроксилы, протекают по более сложному механизму.

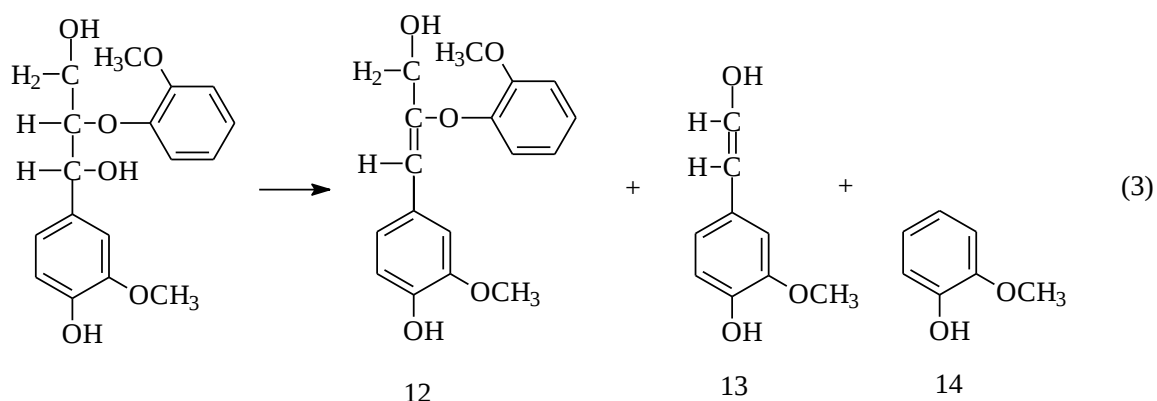


При натронной варке димера **6** с такой связью образуется умеренное количество (20–30 %) гваякола. Под действием смеси едкого натра и сульфида натрия отщепление гваякола идёт более интенсивно. В обоих случаях образуются

сравнительно устойчивые к щелочи ариловые эфиры энла 7 [151, 152]. Реакции соединения 6 при щелочной варке представлены уравнением (2) [151–153].

Модель 6 вначале превращается в хинонметид 8, который теряет концевую метилольную группу в виде формальдегида, приводя к получению арилового эфира энла 7. Расщепление β-арилового эфира является побочной реакцией, образуя эпексид 9. Однако при наличии сульфида ионы гидросульфида, обладающие высокой нуклеофильностью, быстро присоединяются к хинонметиду 8 с образованием бензилмеркаптана 10. В условиях сульфатной варки предпочтительно направление реакции 6→8→10→11 [154, 155].

При каталитическом расщеплении β-эфиров в присутствии антрахинона и его производных (механизм действия динатриевой соли 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена - ДДА аналогичен действию АХ) подавляется образование виниловых эфиров 12, что содействует разрыву β-арилэфирной связи с накоплением продуктов 13, 14 [156–158].



Ландуччи и другие исследователи показали, что нуклеофильное присоединение АХ/антрагидрохинон (АГХ) к хинонметиду происходит с образованием С-С связи с последующим расщеплением простой эфирной связи и образованием продукта 14 [156–163].

Таким образом, регенерация АХ сопровождается образованием и разрывом С-С связи. Кстати, тот факт, что аддукт присоединения АХ/АГХ к хинонметиду дает продукт 14 в условиях, когда сам β-ариловый эфир не подвергается деструкции из-за малой скорости образования хинонметиды, служит доказательством хинонметидного механизма деструкции.

Следует отметить, что редокс-катализаторы не оказывают влияния на разрыв β -О-4 эфиров с блокированным фенольным гидроксилом, так как распад таких структур происходит не через стадию образования хинонметида, а как реакция внутримолекулярного нуклеофильного замещения.

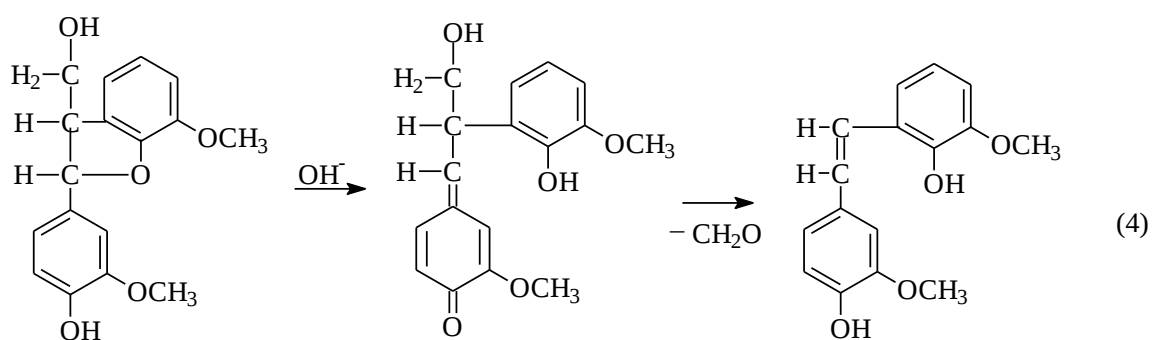
Интересно отметить, что роль некоторых добавок (например, аминов), также ускоряющих процесс делигнификации, заключается именно в ускорении распада β -арилэфирных структур с блокированным фенольным гидроксилом. В связи с этим представляется перспективным совместное использование различных добавок, ускоряющих процесс удаления лигнина.

Вклад других реакций в ускорение процесса делигнификации

Кроме реакций расщепления β -арилэфирных связей при щелочной делигнификации происходит [129]:

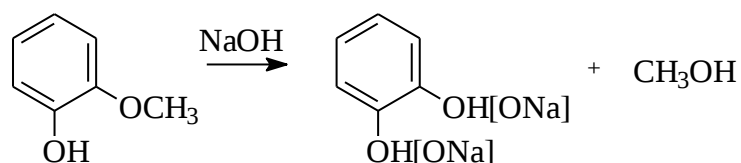
1. Расщепление простой эфирной связи α -О-4 в фенилкумарановых структурах (происходит лишь при наличии свободного фенольного гидроксила).

Реакция идет через образование промежуточного хинонметида, при этом γ -углеродный атом отщепляется в виде формальдегида с образованием стильбена (схема 4).



Связи α -О-4 в нефенольных фенилкумарановых структурах устойчивы к действию щелочи.

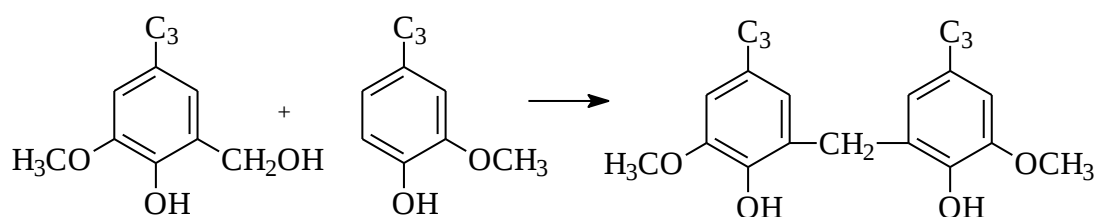
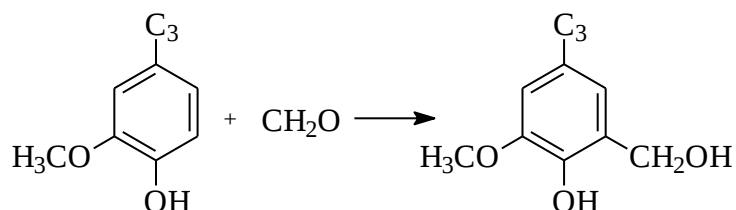
2. Расщепление простой эфирной связи в метоксильных группах. Простая эфирная связь в метоксильных группах более устойчива к щелочному гидролизу и разрушается при температуре 300 °С. За счет этой реакции в лигнине появляются группировки пирокатехина.



3. Расщепление простой эфирной связи α -O- γ в структурах пинорезинола со свободными фенольными гидроксилами расщепляется довольно легко. Реакция идет через образование промежуточного хинонметида.

4. Углерод-углеродные связи между структурными единицами лигнина устойчивы к щелочной деструкции. Однако под действием щелочи при повышенной температуре могут расщепляться углеродные связи в боковых пропановых цепях β - α и β - γ .

Фрагменты лигнина, перешедшие в раствор, подвергаются дальнейшей деструкции с образованием низкомолекулярных соединений. Однако, при варке наряду с реакциями деградации, способствующими растворению лигнина идут



процессы, сопровождающиеся укрупнением молекул и образовавшихся фрагментов лигнина и тем самым препятствующие его растворению. Эти процессы связаны с образованием новых —C—C— связей за счет реакций конденсации. Реакции конденсации с участием 5-го положения ароматического кольца идут более интенсивно с хвойным лигнином, чем с лиственным. Для удаления большего количества остаточного лигнина в процессе делигнификации стоит задача поиска новых путей, предотвращающих реакции конденсации лигнина.

1.3 Промышленный катализ и эффективные катализаторы переработки растительной биомассы и её отходов

Развитие любой промышленной технологии, как правило, протекает по S-образной кривой и имеет три периода: период исследования и внедрения, период развития и достижения максимума эффективности и третий период – интенсификация максимума эффективности. По окончании третьего периода наступает переход количества в качество, или переход к принципиально новым технологиям. Открытие катализаторов переработки растительной биомассы, послужило толчком к переходу промышленности к принципиально новым технологиям. Наиболее интересными, с практической и теоретической точек зрения, являются работы в области промышленного катализа Хилтона Н. в Канаде, и Номуры Я., Нокамуры М. и Нагано Т. в Японии. Хилтоном с соавторами с целью поиска эффективных катализаторов исследовано более 300 органических соединений. Японские учёные исследовали механизм каталитических процессов.

Как показали многочисленные исследования [164–169] действие антрахинона (АХ) заключается в повышении выхода продукта при деполимеризации растительной биомассы за счёт стабилизации и сохранения части полисахаридов от щелочного гидролиза и ускорения процесса деполимеризации полифенольной компоненты. В щелочном растворе образуется окислительно-восстановительная система [170–172], в ходе которой происходит перенос электронов между компонентами биомассы (например, древесины), что подтверждается наличием окисленной (2) и восстановленной форм (10) АХ в варочном растворе в сопоставимых количествах [173] (схема. 1.5.).

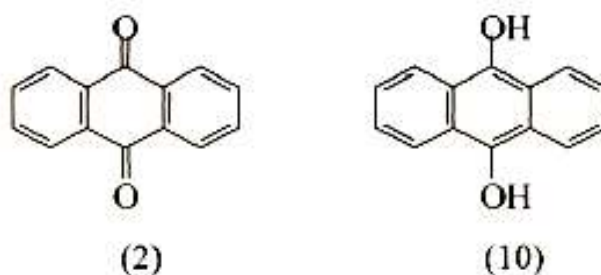


Схема 1.5. Антрахинон и его восстановленная форма

Предполагают, что АХ обратимо восстанавливается в антрогидрохинон (АГХ) (9,10-дигидроксиантрацен). Принципиальная схема механизма натронно-АХ гидролиза представлена на рис. 6 [171, 174, 175].

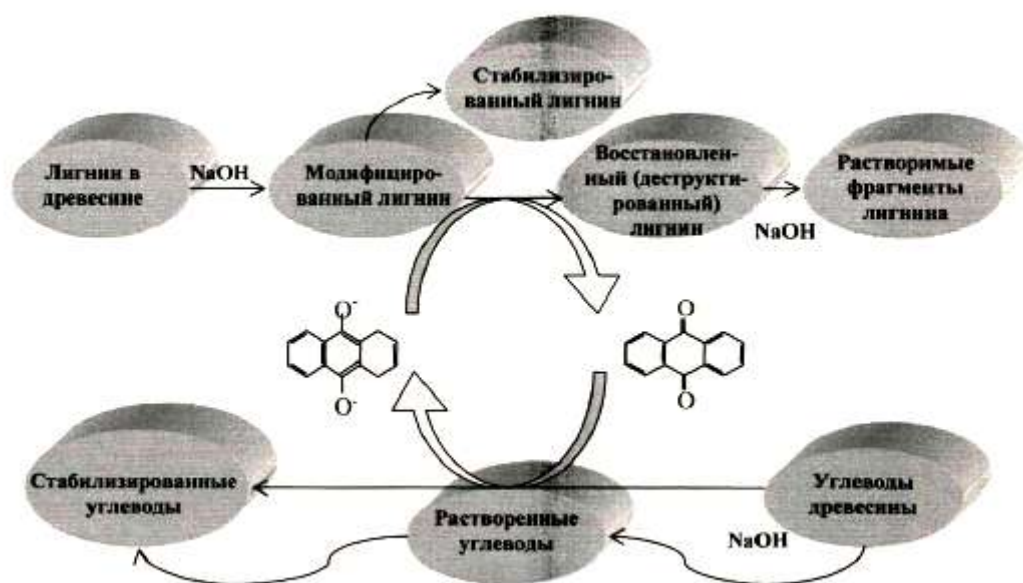


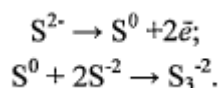
Рис. 6. Механизм натронно-антрахинонного гидролиза [А.В. Вураско, 2006]

При сульфатном гидролизе в щёлке помимо диссоциации NaOH протекает реакция гидролиза сульфида натрия с дальнейшей диссоциацией образовавшегося гидросульфида натрия. Таким образом, в сульфатном щёлке активными варочными реагентами являются гидроксид-анион и гидросульфид-анион. По величине основности OH^- больше SH^- , а по восстановительным свойствам SH^- , больше OH^- .

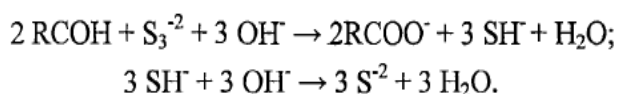
Установлено, что АХ эффективнее сульфида натрия в 200 раз [176]. Ряд авторов [175, 177, 178] проводит аналогию между антрахинонным и классическим сульфатным гидролизом, но механизм действия АХ при сульфатно-АХ гидролизе более сложен, чем при натронно-АХ.

АГХ, практически, выполняет ту же функцию, что и анион SH^- [177–149], но детали механизмов различаются, так как различаются топокинетические характеристики процессов [70, 177, 178, 180]. Отмечено, что роль сульфида натрия сводится только к ускорению деструкции полифенолов биомассы, в то время как АХ защищает от деструкции полисахариды и от конденсации полифенолы [181, 182].

Исследуя механизм сульфатного гидролиза целлюлозы [182], высказано предположение, что в условиях реакции образуется окислительно-восстановительная система сульфид-полисульфид $S^{-2} \leftrightarrow S_x^{-2}$. Электрохимические исследования [177, 183] показали, что сульфид натрия участвует в реакции восстановления полифенола по механизму:



Полученные полисульфиды способны окислять концевые альдегидные группы до альдоновых кислот, восстанавливаясь при этом [184–187]:



На основании проведенных исследований авторов [177, 182, 188] предложена схема окислительно-восстановительного механизма превращений серы в начальный период сульфатного гидролиза биомассы древесины (рис. 7).

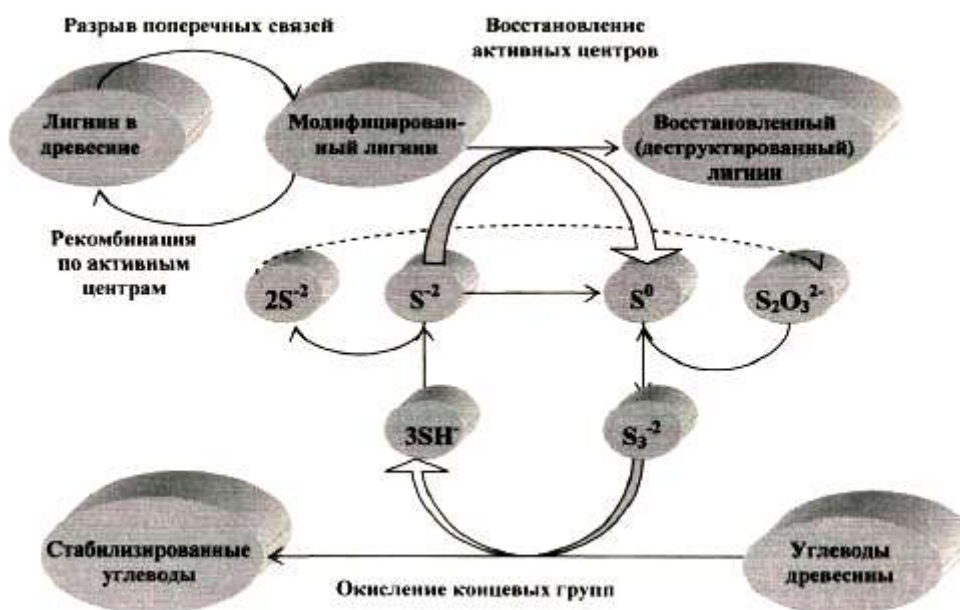
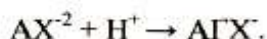
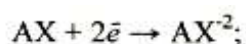
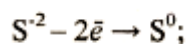


Рис. 7. Окислительно-восстановительный механизм превращений серы при сульфатном гидролизе [А.В. Вураско, 2006]

С увеличением продолжительности процесса и повышением температуры усиливается необратимость системы $S^{-2} \leftrightarrow S_x^{-2}$ с преобладанием реакции диспропорционирования [188]: $S_3^{2-} + 6 OH^- \rightarrow S^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3 H_2O$.

В условиях сульфатно-АХ гидролиза АХ и Na_2S имеют окислительно-восстановительные системы $\text{AX} \leftrightarrow \text{AGX}^-$ и $\text{S}^{-2} \leftrightarrow \text{S}_x^{-2}$ [188]. К тому же, сульфид натрия является сильным нуклеофильным реагентом, поэтому он может отдавать свою пару электронов АХ [189], как и при реакции с лигнином. Таким образом, восстанавливаемое соединение получает пару электронов, а затем и протон. Реакцию представляют в следующем виде:



Таким образом, при сульфатно-АХ гидролизе АХ «отвечает» за ускорение деполимеризации полифенолов, а образующиеся полисульфиды - за стабилизацию углеводов против щелочной деструкции.

В щелочном растворе присутствуют две основные восстановленные формы катализатора (рис. 8): дианион АГХ $(\text{AGX})^{2-}$ и анион-радикал антра- семихинон $(\text{ACX}^- \cdot)$ [165, 190].

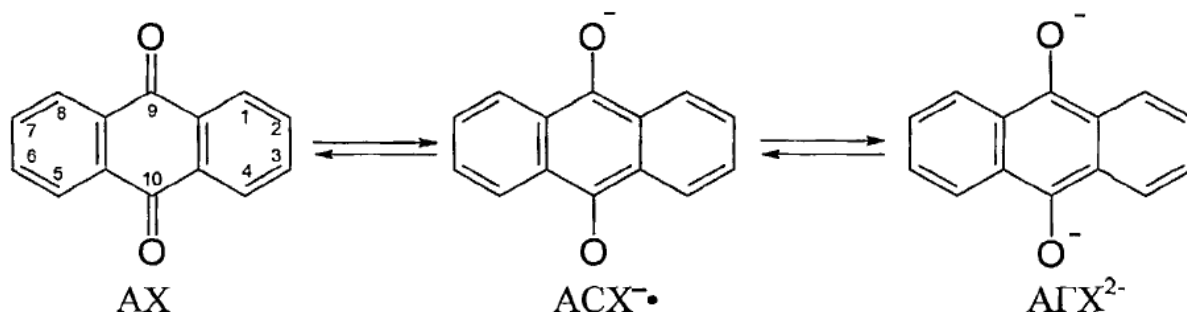


Рис. 8. Окислительно-восстановительная система АХ в щелочном растворе

АХ восстанавливается в основном углеводами [193–194] и в незначительной степени полифенолами [157, 158], а АГХ окисляется полифенолами [195, 196]. Восстановление АХ осуществляется при взаимодействии с редуцирующими звеньями полисахаридов, низкомолекулярных продуктов их деструкции [197–202], а также при окислении спиртовых групп полифенолов [192].

Впервые предположение, что увеличение выхода продукта при добавлении АХ связано с окислением альдегидных концевых групп гемицеллюлоз в

карбоксильные группы было высказано в работе [164], затем получило развитие в других работах [197–204].

При использовании в качестве катализатора АХ при сульфатном и натронном гидролизе имеют место те же химические реакции компонентов с углеводами, но характер взаимодействия, скорость процессов и соотношения между процессами значительно изменяются. Так, например, в присутствии АХ меняется соотношение скоростей между реакциями peeling и stopping за счёт трансформации концевых альдегидные группы в альдоновые кислоты [164, 205–209], которые устойчивы к реакции peeling, тем самым, снижая процесс деполимеризации. Механизм концевое окисления полисахаридов на основе реакции избирательной дегидрогенизации ненасыщенных спиртов хинонами по реакции, предложенной Оппенауэром [202], представлен Линденфорсом [193] в виде следующей схемы (рис. 9).

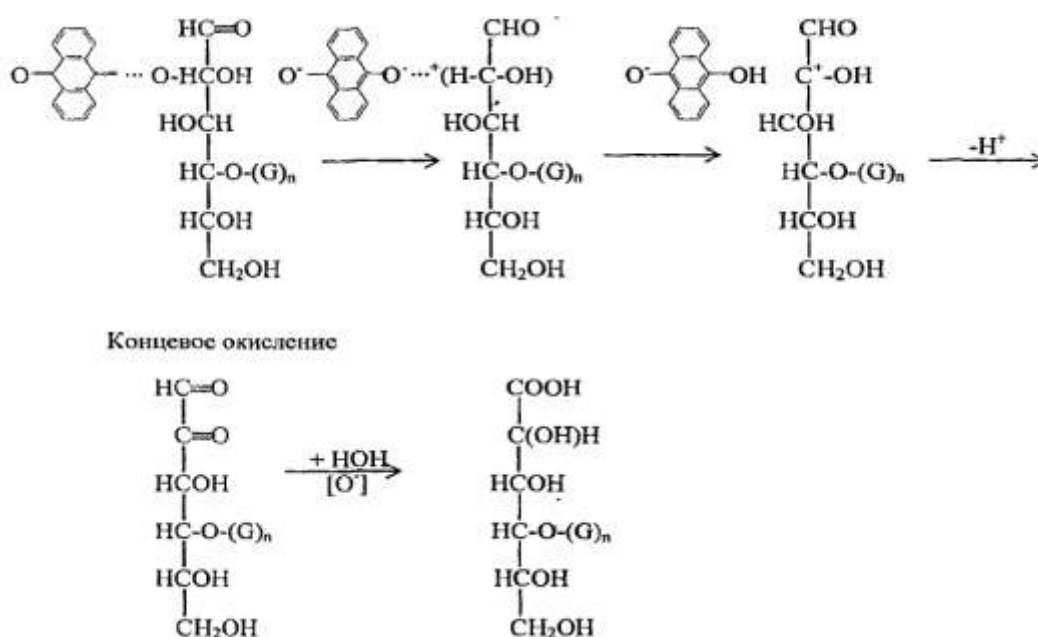


Рис. 9. Механизм окисления концевых групп полисахаридов антрахиноном при щелочном гидролизе

Многочисленные исследования показывают, что повышение выхода продукта достигается, главным образом, за счёт стабилизации гемицеллюлоз - глюкоманнана, ксилана [194, 207, 209–212].

В присутствии АХ повышается содержание альдоновых кислот в гидролизатах технических целлюлоз, что свидетельствует об образовании в

полисахаридах устойчивых концевых групп [194, 213–215]. Повышенное содержание макромолекул гемицеллюлоз в чёрном щёлоке свидетельствует о возможной стабилизации под действием АХ растворенных углеводов [165, 216], которые могут переосаждаться на целлюлозных волокнах, переходя в твёрдую фазу [217, 218].

Наряду со стабилизацией гемицеллюлоз в присутствии АХ, возможна частичная стабилизация концевых групп самой целлюлозы [167, 181]. Не исключена вероятность снижения деструкции целлюлозы за счёт смягчения условий обработки при ускорении процесса деполимеризации. Подтверждением высказанных предположений является повышение содержания α -целлюлозы в технической целлюлозе, полученной натронно-АХ способом по сравнению с сульфатной целлюлозой [218], а также повышение прочностных характеристик [219].

Щелочной гидролиз, приводящий к статистической деструкции целлюлозы в присутствии АХ, может несколько усиливаться [220]. Подтверждением является тот факт, что с повышением выхода углеводов при использовании АХ происходит снижение вязкости целлюлозы [221, 222]. Статистическую деструкцию можно значительно снизить, если вместо АХ использовать его восстановленную форму АГХ. В присутствии АГХ и дитионита натрия количество концевых редуцирующих групп и вязкость целлюлозы практически не меняется при сохранении выхода целлюлозы [223, 224].

Для обратимости системы $АХ \leftrightarrow АГХ$ необходимо восстановленную форму катализатора вернуть в исходную, что обеспечивается взаимодействием АГХ с различными формами полифенолов. Это приводит к ускорению процесса деполимеризации и является важным эффектом применения АХ.

В присутствии АХ механизм деполимеризации изменяется. Если гидросульфид-ион, взаимодействуя с макромолекулами полифенолов, необратимо расходуется и поэтому используется как реагент, то АХ, выполняя аналогичную функцию, способен многократно возвращаться в исходную окисленную форму, что позволяет применять его в каталитических количествах.

Основным окислителем для восстановленной формы АХ являются активные хинонметидные структуры полифенолов, которые образуются под действием щелочного раствора. Хинонметид, присоединяя восстановленную форму катализатора, образует промежуточный аддукт, в котором происходит восстановительное расщепление связи β -О-4, а АГХ окисляется и отщепляется в виде АХ. Считается доказанным [195, 196], что аддукт образуется при присоединении АГХ^{2-} с возникновением углерод-углеродной связи между C_α хинонметида и C_{10} -атомом АГХ^{2-} (рис. 10).

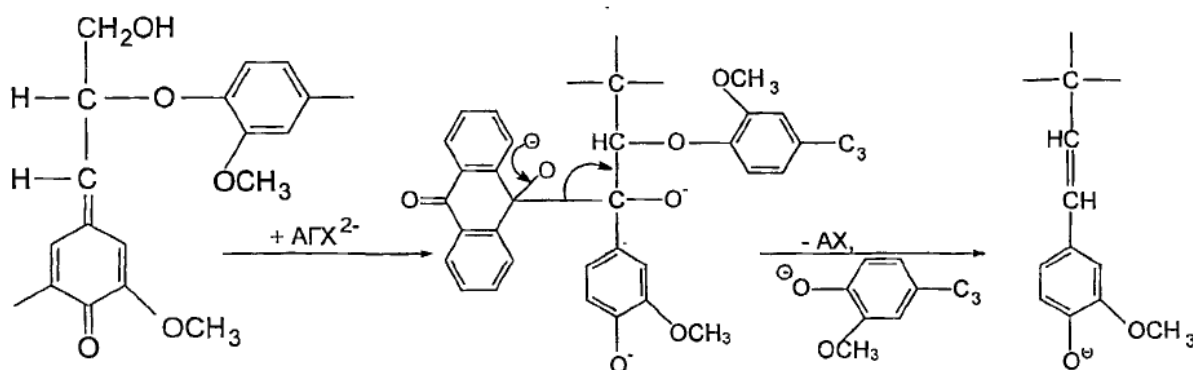


Рис. 10. Схема восстановительного расщепления

β -эфирной связи в структурном фрагменте полифенола АГХ

Таким образом, регенерация АХ сопровождается образованием и разрывом углерод-углеродной связи, малоактивной в химических реакциях, а АГХ^{2-} ведет себя как мягкий нуклеофил [165].

Подобный аддукт может образоваться и при взаимодействии с $\text{АСХ}^- \cdot$. Этот аддукт образуется через промежуточную стадию присоединения по реакции Дильса-Альдера, в которой в роли диенофила выступает двойная связь между C_1 и C_α хинонметида. Восстановленные формы АХ могут образовывать аддукты и с фрагментами лигнина с α -карбонильными группами.

Иной точкой зрения является мнение, что при восстановительном расщеплении β -О-4 связи аддукт не образуется, а расщепление происходит в результате переноса электрона с АГХ^{2-} или $\text{АСХ}^- \cdot$ на хинонметид с образованием анион-радикала [172].

Положительный эффект присоединения АГХ к хинонметиду заключается также и в защите от конденсации при взаимодействии с «внутренними» нуклеофилами.

Необходимо отметить, что окисление АГХ частично происходит за счёт его взаимодействия с остаточным кислородом в биомассе древесины и щелочном растворе. При этом за счёт снижения содержания кислорода в системе ограничивается образование феноксильных радикалов в структурах полифенолов, способных участвовать в реакциях передачи цепи и её обрыва в результате диспропорционирования и рекомбинации радикалов, приводящим к реакциям конденсации структурных фрагментов полифенолов [193, 171, 225–229]. Таким образом, за счёт подавления нежелательных реакций, протекающих при щелочном гидролизе, повышается эффективность действия АХ.

В ходе щелочного гидролиза, катализируемой окислительно-восстановительной системой $АХ \leftrightarrow АГХ$, происходит снижение каталитической активности и неполный возврат катализатора по окончании технологического процесса. Очевидно, это связано с рядом побочных реакций АХ и АГХ, протекающих в ходе гидролиза. Различными методами количественного определения АХ и АГХ в варочных щёлочах [230–236] показано, что суммарное количество АХ и АГХ равно количеству введённого АХ лишь в период подъёма температуры, затем оно уменьшается. После гидролиза в щёлоче содержится менее половины введённого количества АХ [230, 234, 238]. При этом присутствие кислорода значительно увеличивает «возврат» АХ [237, 239]. Вероятно, необратимое расходование катализатора есть следствие реакций восстановленной формы АГХ. В данном случае возможны реакции АГХ с компонентами биомассы древесины (полифенолами, полисахаридами), а так же реакции превращений $АХ \leftrightarrow АГХ$ (восстановление АХ, реакции диспропорционирования и т.д.).

Анализ компонентов раствора в процессе гидролиза показал, что помимо АХ и АГХ в растворе присутствуют следующие компоненты:

- продукты глубокого восстановления АХ: антрон, антрацен, 9,10-дигидроантрацен [230];

- продукты взаимодействия АХ и АГХ с фрагментами полифенолов (бензантроны) [240–244];
- продукты взаимодействия АХ и АГХ с углеводами: метилантрон, метиленантрон [245, 246].

Образование антрона происходит при реакции диспропорционирования АГХ без участия компонентов биомассы древесины даже при низких концентрациях АГХ [131]. Установлено, что антрон обладает определённой каталитической активностью [247, 248] и способен окисляться в АХ [233, 248], поэтому образование антрона не следует рассматривать как необратимое расходование катализатора, в то время как антрацен и 9,10-дигидроантрацен не обладают каталитической активностью [249].

Количество продуктов глубокого восстановления в целлюлозной массе и чёрном щёлоке после гидролиза на порядок ниже, чем количество АХ и АГХ, поэтому реакции прямого восстановления выводят из каталитического цикла лишь незначительные количества АХ [230]. Более ощутимые потери катализатора происходят при взаимодействии АХ и АГХ с фрагментами полифенолов.

Распределение АХ на различных стадиях щелочного гидролиза определяли методом радиоактивной метки $\text{АХ}^{\text{C}^{14}}$ [172]. Отобранные в ходе варки пробы чёрного щёлока анализировали по схеме, представленной на рис. 11.

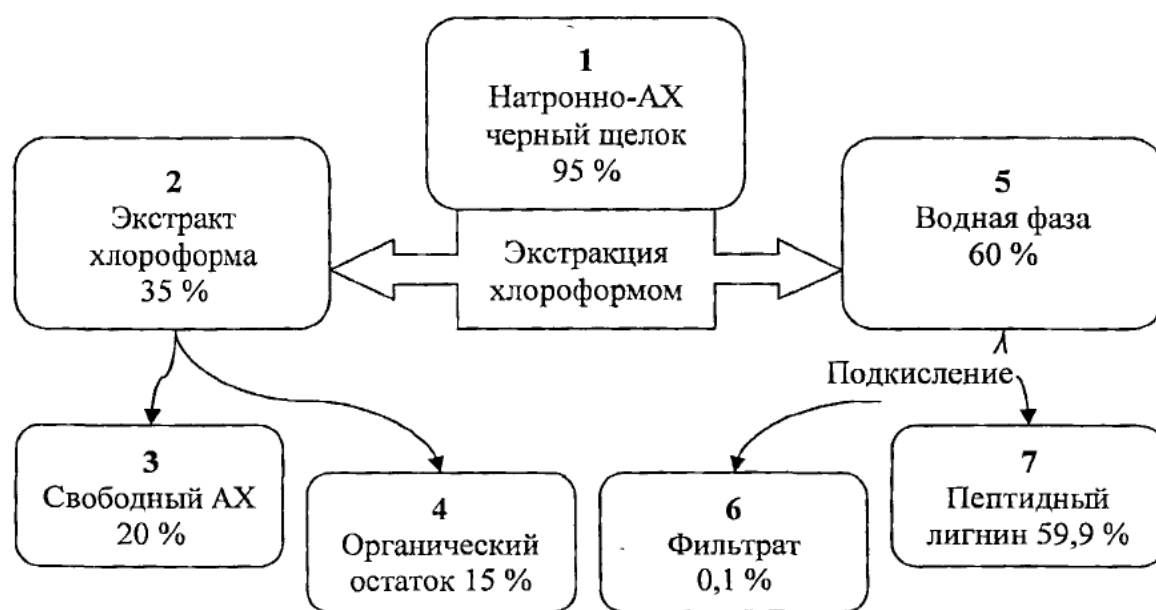


Рис. 11. Схема анализа чёрного щёлока при гидролизе с меченым C^{14} АХ

Показано, что к концу варки около 95 % AX^{C14} обнаружено в чёрном щёлоке, остальная часть AX^{C14} связана с технической целлюлозой.

При анализе чёрного щёлока выявлено, что примерно 60 % AX^{C14} связано с осаждаемыми из щёлока полифенолами, около 20 % остаётся в качестве свободного АХ и 15 % находятся в экстрагируемых продуктах.

Фракционный анализ полифенолов чёрного щёлока показал, что 60 % AX^{C14} связано с высокомолекулярными продуктами, а 30 % приходится на долю низкомолекулярных фракций, содержащих бензантроны с разными заместителями [229, 240, 243].

Устойчивыми, необратимыми продуктами взаимодействия АГХ с углеводами (глюкозой, маннозой, ксилозой, порошковой целлюлозой) являются метилантрон и метиленантрон [167, 245, 246].

Изучение каталитической активности таких соединений как антрон, метиленантрон, метилантрон, бензилендиантрон, бензантрон, антрацен проведено в работе [247]. Показано, что все соединения, кроме антрацена, ускоряют процесс щелочного гидролиза, однако превращение пары $\text{AX} \leftrightarrow \text{АГХ}$ в любое из рассмотренных соединений приводит к снижению каталитической активности, а образование бензантрона и антрацена является необратимым расходом АХ.

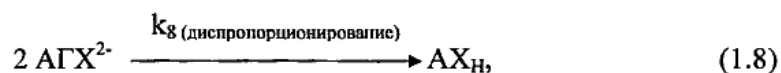
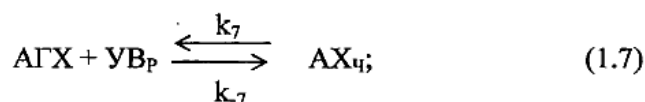
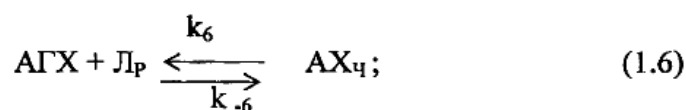
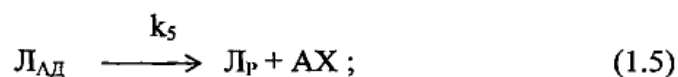
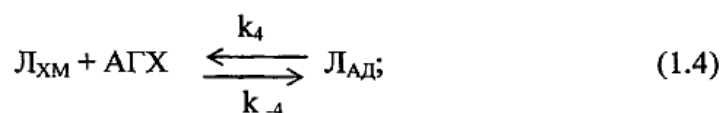
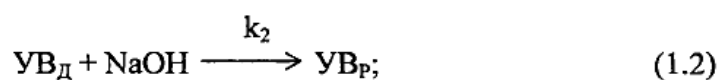
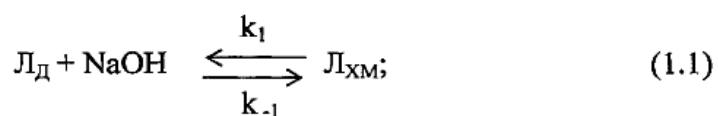
Наличие при натронно-АХ гидролизе кислорода активизирует окислительные процессы, при этом окислительная стабилизация полисахаридов резко усиливается [165, 248, 249], что в целом носит положительный характер, так как тормозится реакция *reeling*, но присутствие кислорода снижает концентрацию восстановленной формы АХ, что приводит к снижению скорости деполимеризации, а также к усилению статистической деструкции и снижению вязкости целлюлозы [172, 195, 237, 239, 250, 251]. Восстановители не снижают каталитической активности АХ, а добавление глюкозы резко повышает количество переходящих в раствор полифенолов. [250, 242, 253].

Кинетика процесса характеризует скорость протекания химических реакций. Щелочной гидролиз биомассы является сложным гомогенно-гетерогенным, гетерофазным процессом, который состоит из химических реакций, протекающих

как на границе раздела фаз, так и во время диффузионного переноса участвующих в реакции веществ и продуктов их взаимодействия.

Очевидно, что скорость варочного процесса в целом, будет определяться самой медленной стадией. Установлено [254], что наличие в процессе АХ, не влияет на кинетические закономерности и порядок реакции, которые характерны для традиционных способов гидролиза.

Важными критериями оценки качества гидролиза являются показатели: скорость удаления полифенольной компоненты, выход технической целлюлозы, содержание гемицеллюлоз. Основные стадии натронно-АХ гидролиза можно представить следующими кинетическими схемами:



где $\text{Л}_\text{Д}$ – полифенолы биомассы древесины;

$\text{Л}_\text{ХМ}$ – хинонметидная структура полифенола;

$\text{Л}_\text{АД}$ – аддукт полифенола и АХ;

$\text{Л}_\text{Р}$ – фрагменты полифенолов, перешедших в раствор;

УВ_д – углеводы биомассы древесины;

УВ_р – углеводы растворенные, обладающие редуцирующими свойствами;

УВ_{ок} – углеводы окисленные;

АХ_ч – частично обратимая форма АХ;

АХ_н – необратимая форма АХ.

Реакции (1.3) – (1.5) отвечают за редокс-цикл каталитического действия АХ.

Реакция восстановления АХ углеводами (1.3) протекает быстро.

Реакции (1.6) – (1.8) относятся к реакциям необратимого расходования АХ и приводят к образованию частично обратимых или необратимых (неактивных) форм АХ.

При исследовании кинетики щелочного гидролиза на кинетической кривой выделяют три периода: начальный (индукционный), развитого гидролиза и заключительный период. Каждый период имеет свою скорость, разные энергетические параметры и описывается простым кинетическим уравнением (первого или второго порядка).

Для описания процесса щелочной деполимеризации биомассы древесины Аррениусом было предложено следующее уравнение:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (1.9)$$

где τ – продолжительность, мин;

C_0 – исходное количество полифенолов в биомассе древесины, %;

C – количество полифенолов к моменту τ , %.

По мнению [224] наибольший интерес при исследовании натронно-АХ гидролиза представляет два основных периода гидролиза: начальный (индукционный) и период развитого гидролиза.

Специфичность начального периода гидролиза заключается в том, что физико-химические и химические превращения компонентов биомассы протекают в твёрдой фазе, при этом скорость деполимеризации невелика, а из полисахаридов растворяются только низкомолекулярные гемицеллюлозы [204].

Период развитого гидролиза характеризуется интенсивным выделением полифенолов (стадия интенсивной деполимеризации), растворением основной части гемицеллюлоз и частично самой целлюлозы [204]. Заключительная стадия гидролиза характеризуется снижением скорости процесса (стадия остаточной деполимеризации) и значительной деструкцией целлюлозы.

Так как в начальный период натронно-АХ гидролиза все процессы (диффузионные, химические и т.д.) протекают в твёрдой фазе, то довольно сложно оценить влияние АХ на компоненты биомассы древесины в этот период. Для выявления действия АХ в начальный период авторами работы [224] предложена следующая методика: остаток биомассы после начального периода натронно-АХ гидролиза освобождали от АХ и доваривали в щёлоке, не содержащем АХ. Такой эксперимент показал, что действие АХ в начальный период гидролиза обеспечивает увеличение выхода целлюлозы на 60...70 % за счёт стабилизации полисахаридной части биомассы древесины. Следствием этого, является возможность снижения продолжительности процесса, расхода активной щёлочи, а также увеличение прочностных показателей целлюлозы.

Растворённые в начальный период гидролиза гемицеллюлозы и их продукты выполняют роль восстановителя для АХ, переводя его в АГХ, и тем самым, запускают механизм окислительно-восстановительного цикла, с последующим вовлечением в процесс полифенолов и углеводов [171, 172, 190].

Действие АХ на развитой стадии также способствует увеличению скорости, практически полному сохранению выхода, достигнутого в начальный период гидролиза.

При получении технических целлюлоз глубокой степени делигнификации, предназначенных для отбелки или дальнейшей химической переработки, большое внимание уделяется исследованию периода развитого гидролиза (стадия интенсивной деполимеризации) и заключительной стадии (стадия остаточной деполимеризации). Достижение глубокой степени делигнификации возможно при увеличении расхода активной щёлочи к растительному сырью [255] или увеличении продолжительности процесса [256].

Авторами работы [255] сделан вывод, что натронно-АХ гидролиз с раствором повышенной щёлочности позволяет получать из лиственной (бук) и хвойной (ель) древесины глубоко делигнифицированную (мягкую) целлюлозу, по выходу и качественным характеристикам близкую к сульфатной. При этом эффективность действия АХ, как катализатора деполимеризации и стабилизатора углеводов, остаётся высокой. К тому же по прочностным показателям мягкие целлюлозы, полученные натронно-АХ способом, не уступают сульфатной целлюлозе с таким же содержанием полифенолов.

Наряду с изучением кинетических зависимостей по периодам варочного процесса, проведены работы по влиянию расхода катализатора на скорость основных химических процессов при гидролизе, и на основании этого сделаны попытки обоснования расхода катализатора [254, 257].

Например, в работе [254] на основании изучения кинетики процесса в присутствии АХ и кинетических уравнений обоснован расход катализатора и подтверждён предполагаемый механизм катализа. В основе процесса лежит разрыв β -арилэфирной связи в фенольные единицы при участии АГХ. Механизм каталитической фрагментации полифенолов представлен на рис. 1.11. Основные стадии можно представить кинетическими схемами (1.1), (1.4), (1.5). На основании этих кинетических схем скорость каталитической деполимеризации описывают уравнением:

$$v_k = \frac{d[\text{Л}_\text{д}]}{dt} = k_3[\text{Л}_\text{ад}], \quad (1.10)$$

а концентрацию аддукта $\text{Л}_\text{ад}$ рассчитывают по уравнению

$$[\text{Л}_\text{ад}] = \frac{k_4[\text{Л}_\text{хм}][\text{АГХ}]}{k_{-4} + k_3}. \quad (1.11)$$

Концентрацию хинонметидных групп

$$[\text{Л}_\text{хм}] = \frac{k_1[\text{Л}_\text{д}] + k_{-4}[\text{Л}_\text{ад}]}{k_{-1} + k_4[\text{АГХ}]}. \quad (1.12)$$

Заменяя в равенстве (1.11) концентрацию хинонметидов выражением (1.12), получают

$$[Л_{ад}] = \frac{k_1 k_4 [Л_d][АГХ]}{k_{-1}(k_{-4} + k_5) + k_4 k_5 [АХ]}. \quad (1.13)$$

Таким образом, выражение для скорости каталитической стадии принимает следующий вид:

$$v_k = \frac{k_1 k_4 k_5 [Л_d][АГХ]}{k_{-1}(k_{-4} + k_5) + k_4 k_5 [АХ]}. \quad (1.14)$$

Из уравнения скорости следует, что экспериментально определяемый порядок реакции по катализатору будет переменной величиной.

$$\text{Если } k_4 k_5 [АХ] \gg k_{-1}(k_{-4} + k_5); \quad v_k = k_1 [Л_d], \quad (1.15),$$

то скорость процесса не зависит от концентрации катализатора. На основании экспериментальных данных [220] сделано заключение, что увеличение расхода АХ более 2,0 % практически не влияет на степень превращения полифенолов, несмотря на то, что с увеличением расхода АХ в системе повышается концентрация активной по отношению к полифенолу формы катализатора - АГХ, которая образуется при взаимодействии АХ с углеводами. Последнее обстоятельство приводит к росту количества стабилизированных полисахаридов.

Отмечено, что наибольшее влияние на процесс оказывает расход АХ от 0 до 1,0 %. При низких концентрациях катализатора, когда $k_{-1}(k_{-4} + k_5)k_{-1} \gg k_4 k_5 [АХ]$, уравнение (1.14) примет вид:

$$v_k = \frac{k_1 k_4 k_5 [Л_d][АГХ]}{k_{-1}(k_{-4} + k_5)}. \quad (1.16)$$

Отсюда следует, что скорость процесса в области малых концентраций АХ должна быть пропорциональна его концентрации, а порядок реакции по АХ должен быть близок к 1. Если считать, что степень превращения полифенолов отражает скорость процесса, то следует, что при малых концентрациях АХ (до 0,25 % от массы биомассы древесины) зависимость скорости процесса от концентрации катализатора линейна. Однако, в процессе деполимеризации протекают частично-обратимые (1.6), (1.7) или необратимые (1.8) превращения восстановленной формы АХ, приводящие к снижению каталитической активности или к образованию

каталитически неактивных форм [165], что приводит к неточности уравнения (1.16).

Методом начальных скоростей определён порядок реакции по катализатору [254], сделан вывод, что при высоком расходе АХ (более 2,0 %) имеет место активированный катализ («скрытый катализ» Кобозева). Особенностью этого вида катализа является то, что катализатор взаимодействует не с исходным субстратом, а с его активированной формой. При каталитической деполимеризации активированной формой субстрата, по-видимому, является хинонметид, концентрация которого вследствие его высокой реакционной способности не может быть большой и сравнима с концентрацией АХ. В связи с этим порядок реакции по катализатору представляет собой переменную величину и с ростом концентрации АХ уменьшается от 1 до 0. При расходе АХ до 0,25 % процесс протекает в области «нормального» катализа. При расходе АХ от 0,25 до 2,0 % катализ протекает в переходной области и порядок является дробным (0,5), что не противоречит результатам работ [177, 258–260]. При расходе АХ более 2,0 % деполимеризация протекает в области «скрытого» (активированного) катализа [261].

На основании кинетических исследований предложена математическая интерпретация влияния расхода катализатора при натронно-АХ варке различных пород биомассы древесины [262–265]. Рассмотрено три типа уравнений для математического описания процесса деполимеризации. Критерием оценки качества процесса является число Каппа. Экспоненциальной зависимостью по уравнению описывается самый широкий диапазон расхода АХ и породного состава. Логарифмическое уравнение даёт высокую сходимость с экспериментальными данными, однако оно непригодно для определения числа Каппа натронной целлюлозы (при расходе АХ = 0) и для определения степени гидролиза в диапазоне малых расходов АХ. Квадратичная зависимость применима лишь в случае гидролиза окоренной сосновой древесины. Сложность оценки каталитической активности заключается в многофакторности процесса и отсутствии единого подхода для получения сравнимых результатов.

1.4 Анализ проблемы утилизации компонентов жидких ракетных топлив (гидразина и его органических производных)

Постановка проблемы. Экологические проблемы при использовании токсичных компонентов ракетных топлив возникли с появления первых ракет. В настоящее время гидразин и несимметричный 1, 1–диметилгидразин используются весьма широко на ракетах самого различного назначения. Чтобы понять значение этой проблемы для России и других регионов мира достаточно посмотреть масштабы использования гидразиновых горючих. Это космодром Байконур (Казахстан), космодромы Плесецк, Восточный, Капустин Яр (Россия). Космодромы для запусков ракет самого различного назначения имеют США, Франция, Япония, Китай, Индия, Италия, Израиль, Бразилия и др.

НДМГ широко применяется в ракетной технике. В частности, на носителе «Протон» («Протон-К», «Протон-КМ»), носителе «Днепр» (созданном на базе подлежащих ликвидации межконтинентальных баллистических ракет РС-20), «Циклон» («Циклон-2», «Циклон-3»), «Космос» («Космос-3М»), Носители «Зыбь» (разработана на базе морской ракеты Р-27), «Штиль-1,2, 2Р» (разработаны на базе морской ракеты Р-29), «Рокот», «Стрела» (разработаны на базе ракеты РС-18Б), «Прибой», «Риф-МА» также используют в качестве топлива 1,1–диметилгидразин.

Из числа баллистических ракет РФ используют в качестве топлива НДМГ РС-16, РС-18, РС-20 (около 90–200 тонн топлива) и их модификации. Баллистические ракеты морского базирования, начиная с ПЛА 667 серии, использовали в качестве топлива только НДМГ. В разные годы на вооружении состояли ракеты Р-27, 29, Р-29РМ, Р-29РМУ(1, «Синева», «Лайнер») (количество НДМГ – около 5–10 тонн). НДМГ используется в двигательных установках пилотируемых кораблей и автоматических спутников (Фобос-Грунт – 7,5 тонн топлива), орбитальных и межпланетных станций, в многоразовых космических кораблях «Буран» (до 14 тонн топлива, горючее – «аэрозин»)).

Широко используют гидразинные горючие и НДМГ и другие государства: это американские ракеты семейства «Титан» (LGM-25С (горючее – аэрозин), «Titan-IVА», «Titan-IVВ» (первая и вторая ступень – горючее – «аэрозин»));

«Спейс Шаттл (специальная двигательная установка орбитального маневрирования корабля «Спейс Шаттл», состоит из двух ЖРД, работающих на монометилгидразине)», космический модуль, осуществивший высадку человека на Луну (1, 1–диметилгидразин); китайские – семейства «Ветер Востока» («Дун Фэн-3,4,5», DF-3,4,5) (1, 1–диметилгидразин). Количество стран, использующих в качестве ракетного горючего 1, 1–диметилгидразин, увеличивается (Северная Корея: ракеты «Тэпходон-1,2»; Иран: ракеты «Сафир»), Таким образом, можно утверждать, что использование гидразинных горючих, в частности, в ракетно-космической технике – обусловлено их особыми эксплуатационными свойствами, и замены им, как горючему, в будущем не предвидится.

Проблема утилизации компонентов жидкого ракетного топлива (КЖРТ) очень остро встала в РФ в начале 90-х годов. Это было вызвано подписанием Договоров об ограничении стратегических наступательных вооружений, модернизацией ВВТ и наметившейся тенденцией перехода от жидкостных стратегических ракет к твёрдотопливным. Кроме того, в результате распада СССР большое количество самых современных складов КЖРТ осталось за пределами России.

В настоящее время Минобороны России подлежит утилизации более ... т 1, 1–диметилгидразина. Кроме того, в соответствии с договором о сокращении ядерных вооружений СНВ-2, при сливе из межконтинентальных баллистических ракет наземного и морского базирования ежегодно высвобождается не менее ... т 1, 1–диметилгидразина в год. Предусмотренные ФЦП «Промышленная утилизация обычных вооружений на 2011–2015 годы и на период до 2020 года» финансовые средства позволяют утилизировать только ... тонн 1, 1–диметилгидразина в год. Возможности Минобороны России по размещению на складах (базах) ракетного топлива и горючего высвобождаемого 1, 1–диметилгидразина ограничены из-за значительного износа резервуарного парка.

Необходимость утилизации в достаточно сжатые сроки большого числа таких образцов военной техники, как ракетные комплексы подводного базирования, наземные подвижные ракетные комплексы, шахтные установки,

привела к возникновению серьёзных экологических проблем при их утилизации (уничтожении). Поэтому разработка экологически безопасных технологий утилизации ракетной техники и КЖРТ является весьма актуальной и сложной научно-технической задачей.

Основная проблема в утилизации ракетной техники состоит в высокой токсичности ракетных топлив и продуктов их сгорания. С другой стороны, их утилизация путём простого уничтожения является и экономически, и технологически несостоятельной.

Ориентируясь на потребности МО РФ в утилизации КЖРТ прорабатываются возможные направления утилизации гидразина и его органических производных не путём простого их уничтожения, а с получением на их основе полезной продукции производственно-технического назначения с учётом требований экономики и экологии.

1.4.1 Способы утилизации токсичных отходов производства гидразина и 1,1-диметилгидразина

Гидразин и его производные, кроме использования в качестве горючего для ракетного топлива, применяется также во многих областях техники, что открывает широкие возможности по утилизации вышедшего из кондиции продукта и некоторых отходов его производства непосредственно или после небольшой доработки. Возможные области применения:

- как антиоксидант в воде для бойлеров и для прекращения коррозии;
- как источник энергии в топливных элементах;
- как восстанавливающий агент в технологиях регенерации металлов (меди, никеля и др.);
- в качестве исходного или промежуточного соединения в производстве пестицидов, взрывчатых веществ, регуляторов роста растений, фармацевтике, в производстве красителей, антипиренов, катализаторах полимеризации и в производстве ряда других химических продуктов;
- в качестве добавки к стеклянной массе для устранения её тусклости;

- в качестве реагента для улавливания диоксида углерода и меркаптанов из промышленных газов, чтобы предотвратить их выпуск в атмосферу;
- в качестве удлинителя полимерной цепи при полимеризации уретанов и др.

Получение аммиака из некондиционного гидразина.

Одним из способов утилизации гидразина, который оказывает минимальное воздействие на окружающую среду и в то же самое время приводит к получению ценных продуктов является каталитическое гидрирование гидразина с получением аммиака [266–268]. Показано, что катализаторы на основе благородных металлов весьма эффективны, поэтому для разложения окислитель не требуется.

Сравнительно недавно был предложен несколько модифицированный способ превращения гидразина в аммиак путём гидрирования раствора гидразина над платиновым или палладиевым катализатором при температуре 0–250 °С (предпочтительно при 100–150 °С) и давлении 345–3450 кПа в присутствии примерно 0,1–10 молей водорода на каждый моль гидразина [266–269].

В качестве катализатора обычно пригодны для гидрирования гидразина металлы VIII группы периодической таблицы элементов, особенно Pt, Pd, Ni и Co. Металлы наносят на твердые носители, например, уголь, оксид алюминия, диоксид кремния в количестве 0,5–5%. После выхода из реактора поток смешанных фаз поступает в сепаратор, где удаляется избыток водорода, а жидкая фаза поступает во фракционирующую колонну для удаления аммиака. Водород возвращается в цикл. Этим способом можно превращать в аммиак как концентрированные, так и разбавленные растворы гидразина.

Использование гидразина для химической дезактивации оборудования атомных электрических станций.

Не отвечающий требованиям технических условий после длительного хранения гидразин, или его высококонцентрированные водные растворы могут быть использованы для дезактивации оборудования атомных электростанций, в частности для удаления эксплуатационных радиоактивных отложений с поверхности оборудования первых контуров АЭС. После обработки оборудования кислыми растворами, содержащими перманганат калия и водным раствором

пероксида водорода, проводят обработку водным раствором оксиэтилидендифосфоновой кислоты с гидразином [270] или водным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты с ацетатом аммония и гидразина [271, 272]. Причём аммиак, который может содержаться в водном растворе гидразина, не мешает дезактивации, а иногда его надо вводить дополнительно. Приведённые способы позволяют повысить эффективность дезактивации, снизить дозовые нагрузки на обслуживающий персонал АЭС, уменьшить количество радиоактивных отходов. Сообщается также об использовании водного раствора аммиака и гидразина для дезактивации оборудования ядерных паропроизводящих установок [273].

Гидразин может использоваться и в других областях атомной промышленности. Например, гидразин, как восстановитель, предложен для очистки урана от технеция [274] и от плутония [275], для извлечения серебра из отработанных радиоактивных сорбентов [276]. При этом достигается высокая очистка урана от технеция и урана от плутония. Водные растворы гидразина невысокой концентрации могут использоваться при переработке жидких радиоактивных отходов, образующихся при регенерации облученного ядерного топлива с целью повышения извлечения из растворов технеция и других трансурановых элементов [277, 278].

Восстанавливающие свойства гидразина позволяют использовать его в способе концентрирования радиоактивного йода [279].

Использование отходов гидразина для получения благородных и других металлов.

Гидразин находит применение для извлечения платиновых металлов из шламов [280], в частности, из шламов, находящихся на поверхности аппаратов химических установок [281]. Способ позволяет повысить степень извлечения платиноидов с поверхности аппаратов вплоть до их полного извлечения. Также с помощью гидразина из отработанных катализаторов получают палладий [282, 283].

Отходы гидразина могут найти применение в способах добычи и извлечения благородных металлов – золота, серебра. Так, например, в гидрометаллургии

предложен способ извлечения золота из содержащих хлор растворов подземного и кучного выщелачивания, а также гальваностокков. С учетом спецификации процесса и получения в растворах различных сопутствующих соединений, способ позволяет использовать в качестве восстановителя отходы гидразина различной концентрации и чистоты.

С целью повышения извлечения золота и меди при флотации золотосодержащих и медных руд в процессе концентрирования предложено использовать разбавленные растворы солянокислого гидразина [284]. Солянокислый гидразин может найти применение при регенерации железомеднохлоридного травильного раствора, используемого в производстве печатных плат химическим травлением. При этом используется 10–20 г солянокислого гидразина на 1 кг стравленной меди и 20–50 г на 100 л травильного раствора в сутки [285].

Предложены способы получения ультрадисперсного порошка меди восстановлением оксида меди гидразин-гидратом и снизить его расход [286], а также осебочистой порошковой меди [287].

Применение отходов гидразина в буровой технике.

В качестве газовыделяющего вещества гидразин может использоваться во вспененных тампонажных составах при бурении нефтяных, газовых и геологоразведочных скважинах [288]. Водные растворы солянокислого гидразина в смеси с хинолином предложено использовать в способе повышения продуктивности скважин для предотвращения водородного охрупчивания стали, увеличения межремонтного периода скважин [289].

Применение гидразина для предотвращения коррозии в котельных установках

Введение гидразина в воду бойлерных установок позволяет удалять растворенный в воде кислород до его содержания менее 10 частей на миллион, что значительно снижает коррозию оборудования [290]. Процесс происходит при температуре 20–40 °С и давлении 3,5–10,5 кг/см².

Использование гидразина для очистки газовых выбросов

В РНЦ «ГИПХ» разработан метод синтеза хемосорбентов, пригодных для очистки газовых выбросов от оксидов азота, в котором в качестве исходного соединения для получения сорбентов используется вышедший из кондиции гидразин [291]. Использование гидразина в таком качестве позволяет наряду с решением задачи защиты окружающей среды от выбросов токсичных веществ частично решить и задачу утилизации гидразина.

Проблемой утилизации гидразина и его производных так же занимались такие видные учёные, как Зорин А.Д., Беляев Е.Ю. [292–299].

Показано, что эти хемосорбенты эффективно извлекают оксиды азота из газовых выбросов (степень извлечения $\approx 96\%$). Установлено также, что образующиеся в результате процесса хемосорбции нитросоединения являются эффективными ингибиторами коррозии. Оптимальная концентрация ингибирующей добавки соединений в 10-20% HCl составляет 0,05%.

Рассмотренные варианты обезвреживания и утилизации гидразина и его органических производных имеют ряд ограничений и не используют в полной мере его термодинамические свойства ($\Delta H_{\text{фнДМГ}} = 47,4$ кДж/моль) и не используются свойства как ценного химического вещества.

Одним из рациональных путей утилизации гидразина – это использование его в качестве активного катализатора в промышленном крупнотоннажном производстве.

1.4.2 Обзор рынка обращения с химически опасными веществами (отходами).

Анализ состояния [Багрянцев Г.И., Черников В.Е. Термическое обезвреживание и переработка промышленных и бытовых отходов. Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки - аналитические обзоры. Новосибирск, 1995 г. - 501с.], [Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России. Москва, 1999г. - 231 с.].

До 1990 года в системе государственного снабжения существовала система учета и использования вторичного сырья. Это считалось мощным показателем ресурсосбережения. А при государственной службе снабжения работал специализированный институт вторичных ресурсов.

В последнее время экономическая ситуация в России значительно изменилась, тем не менее надо учитывать масштабный опыт государственного контроля над практикой управления отходами. Руководство сбором и переработкой отходов (равно как ресурсосбережением) осуществлялось на государственном уровне специальными службами Госплана, Госснаба. В информационном обеспечении государственного управления велась тщательная формализованная статистическая отчетность – общая и по категориям химических отходов.

Велось планирование и нормирование степени переработки и сбора стратегически важных видов вторичного сырья. Имелась крупная производственная структура для сбора и промышленной переработки основных видов отходов. Высокий уровень затрат на сбор и переработку «нерентабельных» отходов компенсировали включением этих затрат в себестоимость основной продукции.

С 1986 г введено Положение, в котором говорилось, что «организация, ответственная за разработку новых видов материалов или продукции, одновременно должна была разрабатывать технологию их повторного использования или переработки после истечения срока службы или эксплуатации, предусматривая создание соответствующих мощностей одновременно с созданием мощностей по производству материалов или продукции».

Для решения возможных инженерных проблем переработки отходов существовали научно-технические программы. В НИИ создано и внедрено большое количество технологических решений для сбора и переработки макулатуры, текстильных, древесных и полимерных отходов, шин, стеклотары, нефтепродуктов, ртутьсодержащих приборов, тепло электроэнергетических и металлургических шламов.

Это обеспечивало сбор и переработку основных многотоннажных видов отходов в промышленном масштабе. В системе Госснаба работало 678 предприятий вторресурсов и 4688 пунктов заготовки сырья от населения: по переработке макулатуры – 4, текстиля – 80, полимерного сырья – 7, заготовительно-производственных предприятий – 491, из них с функциями переработки вторичного сырья – 22, переработки резинотехнических изделий – 44. Использование отходов росло более высокими темпами, чем их образование. [Багрянцев Г.И., Черников В.Е. Термическое обезвреживание и переработка промышленных и бытовых отходов. Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки - аналитические обзоры. Новосибирск, 1995 г. - 501с.].

Предусматривалось увеличение использования вторичных ресурсов с 1986 до 2000 гг. в среднем более чем в два раза. В соответствии с Комплексной программой к 2010 г. степень переработки большинства видов многотоннажных отходов повышался значительно – по некоторым видам приближался к 100%. В этот список входили лигнин, лом черных и цветных металлов, отработанные нефтепродукты, шлаки черной и цветной металлургии, макулатура, текстильные, полимерные и древесные отходы. Однако, в 1991 г. все созданные инструменты в области управления вторичными ресурсами упраздняются, и резко уменьшается уровень сбора и использования вторсырья. Для сбора вторичных ресурсов только в Москве имела место система, включающая в себя производственно-заготовительные предприятия, производственные участки и приёмные пункты.

Значительную роль в обеспечении экологической безопасности играет решение вопросов хранения, переработки и утилизации отходов. Главной проблемой является отсутствие качественной и количественной статистически достоверной информации о размерах производства и размерах поступления их отходов в окружающую среду, **то есть о масштабах самой проблемы.**

Анализ опыта утилизации отходов за рубежом [Багрянцев Г.И., Черников В.Е. Термическое обезвреживание и переработка промышленных и бытовых отходов. Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки - аналитические обзоры. Новосибирск, 1995 г. - 501с.], [Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России. Москва, 1999г. - 231 с.].

В странах европейского сотрудничества с девяностых годов не только на государственном, но и на межгосударственном уровне эти положения были приняты в качестве основополагающих для обеспечения охраны окружающей среды и устойчивого развития.

Западные страны пришли к выводу о необходимости усиления государственного регулирования сбора и переработки отходов. В структуре государственного аппарата стран ЕС имеются специально уполномоченные для этого органы. В России вопросы организации сбора и переработки отходов остаются без регулирования. Ростехнадзор, контролирует только негативное воздействие отходов на окружающую среду. Органы местного самоуправления не в состоянии решить эту задачу в отношении «нерентабельных» отходов.

Широкие масштабы за рубежом принимает практика государственного нормирования уровня сбора и переработки наиболее распространенных видов отходов. Эта задача решается в рамках госпрограмм с выделением значительных финансовых средств. Шестая программа действий ЕС в области окружающей среды, принятая в 2002 году, призывает снизить к 2010 г. количество захораниваемых отходов на 20% в сравнении с 2000 годом, а к 2020 г. - на 50%. В России с 2005 г. полностью отменена подпрограмма «Отходы» Федеральной целевой программы (ФЦП) «Экология и природные ресурсы».

Методы экономического стимулирования сбора и переработки отходов распространяются за рубежом с помощью целевого субсидирования, льготного кредитования и налогообложения, предоставления льгот по транспортным тарифам, ускоренного списания амортизационных отчислений, использования залоговозвратных схем. С 1994 г. «ответственность производителей» в странах ЕС (на межгосударственном уровне) была введена в отношении отходов упаковки, с 2003 года внедряется принцип ответственности в отношении выведенных из эксплуатации автотранспортных средств, с 2007 года - в отношении электротехнической и радиоэлектронной продукции.

Необходимо отметить, что Россия обязана соблюдать установленные в странах ЕС требования по ответственности производителей при экспорте своей продукции и российские экспортеры несут в связи с этим затраты. Особенно это актуально для сбора и переработки ввезенных в Россию автомобилей, аккумуляторов, автомобильных шин, мобильных телефонов и другой продукции электротехнической и радиоэлектронной промышленности, а также для поступающей с импортируемой продукцией упаковки. Проблема ликвидации и утилизации отходов, ставшая в настоящее время мировой, имеет три составляющих: законодательную, техническую – территориальную (территории, на которых проводится утилизация, захоронение и ликвидация химических отходов) и

финансовую. Решение этой проблемы зависит от меры ответственности государства к этой сфере национальной экономики.

Методы контроля при обращении с химическими веществами, их утилизации и переработки:

1. Производителями должна учитываться утилизация химических веществ, которые больше не требуются, и связанные с этим риски. Химические вещества должны обрабатываться, очищаться или утилизироваться в порядке, который устраняет или минимизирует угрозу безопасности и здоровью человека, а также окружающей среде.

2. Опасные химические вещества, считающиеся отходами, должны утилизироваться в соответствии с методами, основанными на критериях, разработанных профессиональными организациями.

3. Эти критерии согласовываются с национальными и международными правилами, и должны охватывать вопросы:

- идентификация отходов. Отходы идентифицируются в качестве отходов на основании происхождения и их основным компонентам, если они известны. В случае сомнения о степени опасности отходы классифицируются как отходы с самой высокой опасностью;

- обработка загрязненных контейнеров. Контейнеры, которые были опорожнены, должны закрываться и храниться до утилизации или повторного использования. Они обрабатываются так, как если бы содержали опасные химические вещества. Пустые контейнеры должны сохранять средства их идентификации, маркировку и этикетки, говорящие об их предыдущем использовании;

- идентификация, конструкция, характер, целостность и защита контейнеров, содержащих отходы. Контейнеры, содержащие отходы должны обеспечивать защиту работников от опасностей, описанных выше;

- воздействия на производственные условия. Выбросы, утилизация и транспортировка отходов, а также выбросы дыма и химических веществ в атмосферу должны осуществляться так, что бы предотвратить или минимизировать риски для сотрудников;

- демаркация зон утилизации. Зоны утилизации и хранения отходов должны быть расположены отдельно;

- обслуживание и использование средств личной защиты и одежды;

- утилизация и/или обработка. Если на объекте нет безопасных средств для безопасной утилизации отходов, опасные отходы утилизируются через специального подрядчика.

4. Основные положения, касающиеся средств контроля трансграничного перемещения опасных отходов, освещены в Базельской конвенции ЮНЕП по контролю трансграничных перемещений опасных отходов и их утилизации.

Выводы по главе

Применение альтернативных возобновляемых источников сырья и энергии обусловлено ограниченностью невозобновляемых запасов нефти, служащих основой для получения традиционных нефтяных топлив, загрязнением окружающей среды. Альтернативные источники сырья как рыночный продукт привлекает своей принципиальной возобновляемостью, большей экологичностью, а порой дешевизной. Потенциальные возможности биомассы и ископаемых топлив как химического, биологического и энергетического сырья используются далеко не в полной мере. Та страна, которая первая осуществит переход на альтернативные источники сырья и энергии будет иметь решающие экономические и военные преимущества.

В настоящее время назрела необходимость обобщения новейших экспериментальных данных в области катализа альтернативного сырья. В данном обзоре не удалось избежать схематичности и упрощённости изложения материала. Последнее связано не только с обширностью экспериментального материала в достаточно ограниченной по объёму главе, но и отражает во многом неглубокий уровень исследований в этой развивающейся области промышленного катализа.

Таким образом, критический анализ существующих взглядов на катализ в процессах химической переработки и утилизации древесной биомассы и на закономерности, протекающих при этом процессов показывает, что современные теоретические знания о строении вещества не могут объяснить ряд наблюдаемых фактов. Это является сдерживающим фактором в эффективном использовании альтернативных возобновляемых источников сырья и энергии в интересах народного хозяйства. Необходимо построение достоверной модели этих процессов, учитывающей известные закономерности и противоречия, которые не поддаются

объяснению с помощью признанных моделей и концепций. При этом методология, планируемого исследования должна включать: обоснование проблемы (актуальность, противоречия), выбор направлений исследования, разработку концептуальной модели, проведение исследований, анализ результатов моделирования, разработку методов и методик исследования.

ГЛАВА 2

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
НОВОГО ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

2.1 Метод синтеза катализатора

Исследования проводились совместно с д.х.н., профессором Э.Н. Дерягиной Иркутский институт органической химии им. акад. Фаворского СО РАН

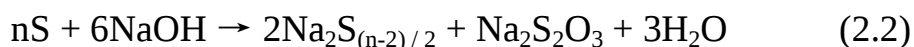
Открытие в 70-х гг. антрахинона – катализатора делигнификации древесной биомассы, послужило отправной точкой для проведения ряда исследований по поиску новых каталитических систем и изучению их влияния на химизм, протекающих при этом процессов. Наиболее ценными с практической точки зрения, являются работы Холтона [Pat. 4012280 USA, 4036680 USA] и Номуры, Нокамуры и Нагано [TAPPI, 1978, vol. 32, N 12]. Холтоном с соавторами, с целью поиска катализаторов для различного типа процессов исследовано около 300 органических соединений [300 Alkaline Pulping Additives: Structure-activity Relationships/ 69th Annu. Meet. Techn. Sec. Can. Pulp and Pap. Assoc. Montreal 3-4 Febr. 1983]. Наиболее эффективными оказались АХ и его алкилированные производные. Однако найденные катализаторы имели ряд серьёзных недостатков. Поэтому исследования, направленные на поиск новых высокоэффективных катализаторов переработки растительной биомассы или по модификации уже известных катализаторов [Вураско, *Технология щелочной варки целлюлозы с применением синтезированных антрахинонсодержащих катализаторов*, Дисс.докт.техн.наук, СПб, 2008] были продолжены. В 1980-х годах началось внедрение 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена (ДДА) в производство, причём особенно интенсивно в Японии. В процессе диссертационных исследований установлено, что наиболее эффективными являются катализаторы, содержащие в своём составе аминную группу. Синтез подобных соединений отличается простотой проведения процесса, дешевизной используемых реагентов и растворителей. Сырьевой базой для получения нового отечественного катализатора могут служить компоненты жидкого ракетного топлива (КЖРТ), подлежащие утилизации. В связи с реформированием Вооружённых Сил РФ одной из сложнейших проблем является проблема утилизации КЖРТ – в первую очередь гидразин содержащих компонентов. Проводились поиски методов переработки КЖРТ не путём простого их уничтожения, а с получением на их основе полезной

продукции с большой добавленной стоимостью. В настоящее время в Минобороны РФ подлежит утилизации более ... тонн гептила. Предусмотренные ФЦП «Промышленная утилизация обычных вооружений на период до 2020 года» финансовые средства позволяют утилизировать ... тонн гептила в год. Возможности Минобороны РФ по размещению на складах (базах) ракетного топлива и горючего ограничены из-за значительного износа резервуарного парка. До настоящего времени экологически безопасной технологии утилизации токсичных компонентов ракетных топлив гидразина и его производных, обеспечивающей получение экономически востребованных продуктов утилизации с высокой добавленной стоимостью, на территории РФ не существовало.

В ходе научных исследований найден экономически приемлемый способ глубокой утилизации токсичных компонентов ЖРТ с получением продукта с высокой добавленной стоимостью и востребованного на рынке – промышленный катализатор переработки растительной биомассы.

В процессе системных исследований разработан метод синтеза нового промышленного катализатора, который заключается в глубокой утилизации компонентов специальных ракетных топлив и серусодержащих отходов других химических производств посредством химической активации элементарной серы. Найденные новые высокоосновные системы для активации элементарной серы на базе растворов органических аминов в системе гептил (гидразин)-гидрат-щёлочь.

Способность реагентов проявлять окислительно-восстановительные свойства влияет на эффективность растворения (активации) элементарной серы. Окислительно-восстановительная природа элементарной серы является двойственной, что определяет её способность к диспропорционированию, которое легко протекает в щелочных средах. В процессе протекания химической реакции образуются сульфиды, полисульфиды, сульфиты, сульфаты и тиосульфаты (реакции (2.1, 2.2), в зависимости от условий протекания реакции.



Отметим, что реакция (2.2) используется для химического синтеза диорганилдисульфидов, осуществляемого в нейтральной водной среде. Синтез

полисульфидов на основе диспропорционирования элементарной серы в щелочных средах не получил широкого распространения из-за безвозвратных потерь серы в виде окисленных форм. Используются восстановители для генерирования анионов S_n^{2-} (или RS^-). Доказано, что химический процесс существенно интенсифицируется и приводит к селективному образованию полисульфидов щелочного металла при введении в систему «элементарная сера – водная щёлочь» гидразингидрата. В этом случае полностью ингибируются побочные процессы окисления серы, и в водной системе «сера-гидразингидрат-щёлочь» генерируются только сульфид- и полисульфид-анионы по схеме (2.3).

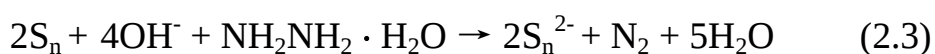


Таблица 2.1

Реакции алкилгалогенидов RX с водной системой $MOH-NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (30 мл H_2O)

RX	M	Молярное соотношение $S:MOH:N_2H_4 \cdot H_2O$	Выход R_2S_n , % ^a			
			R_2S	R_2S_2	R_2S_3	R_2S_4
MeI	Na	0.1:0.1:0.1	10.0	82.0	–	–
MeI	K	0.1:0.1:0.1	6.1	84.3	–	–
MeI	Na	0.3:0.2:0.1	–	22.0	64.1	6.2
MeI	Na	1.5:0.1:0.4	–	21.5	64.8	9.6
MeI	Na	0.2:0.1:0.1	–	3.4	71.0	15.0
MeI	K	0.1:0.1:0.04	2.0	49.0	39.0	3.0
BuCl	K	0.1:0.1:0.1	4.5	87.0	1.7	–
BuI	K	0.1:0.1:0.1	–	76.0	10.0	2.7
BuCl	K	0.2:0.1:0.1	–	28.2	32.4	6.7
BuBr	Na	0.3:0.2:0.1	–	22.0	62.0	8.0
BuCl	K	0.1:0.2:0.1	32.0	41.0	–	–
BuCl	K	0.1:0.4:0.1	46.0	34.0	–	–
BuCl ^б	Na	0.1:0.1:0.6	26.0	34.0	3.4	–

Примечание. а) Расчет на взятую в реакцию элементарную серу.

б) Реакция проведена в растворе гидразингидрата (30 мл).

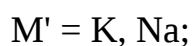
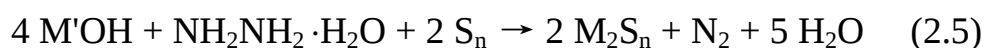
Анионы S_n^{2-} алкилируются при комнатной температуре различными алкилгалогенидами с образованием соответствующих диорганилполисульфидов.

Величина n в продуктах реакции (2.4) определяется соотношением $S:MOH$ ($M=K, Na$) (табл. 2.1, 2.2). При соотношении, близком к 1, основным продуктом реакции является соответствующий дисульфид ($n=2$, выход 60–87%). При использовании избытка серы возрастают выходы три- и тетрасульфидов (суммарный выход 70–85%), а недостаток серы приводит к образованию моносульфидов (выход 32–46%). Избыток гидразингидрата при избытке серы также способствует образованию высших полисульфидов.

Алкилирование растворов серы в чистом гидразингидрате или в системах гидразингидрат-щёлочь высшими алкилгалогенидами ($C_7H_{15}X$, $C_8H_{17}X$, $C_9H_{19}X$, $X=Br, I$) приводит к соответствующим диалкилсульфидам, образующимся с высоким выходом (до 80–90%).

Полученные результаты позволяют судить об эффективности активации серы и являются основой для разработки условий её максимального растворения. Очевидно, что для этого необходимо исключить из системы воду.

Оказалось, что наиболее полно сера растворяется в системе «гидразингидрат-щёлочь». KOH или $NaOH$ используются в качестве щелочного раствора. В зависимости от концентрации щелочи в 1 литре гидразингидрата растворяется до 1,5 кг серы. При этом увеличение объёма системы способствует относительно большему растворению в ней серы. Элементная сера начинает растворяться при комнатной температуре, дальнейшее протекание реакции идёт с разогревом реакционной массы. В итоге мы получаем продукт в виде концентрированного раствора различных полисульфидов M_2S_n темно-красного цвета, которые проявляют стабильность при хранении в обычных условиях:



Характеристика диалкилсульфидов и полисульфидов

Соединение	Т, кип., °С (р, мм рт. ст.)	
	настоящая работа	данные работы [1]
Me_2S_2	107 – 110 (730)	109,7 (760)
Me_2S_3	45 (5)	42,5 (4)
Me_2S_4	58 – 60 (1)	–
Bu_2S_2	91 – 92 (5)	85 (3)
Bu_2S_3	106 (2)	90,5 (0,9)
Bu_4S_4	Разлагается	Разлагается
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{S}$	150 (4)	184 – 186 (34)
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{S}$	170 (3)	202 – 206 (28 – 29)
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{S}$	180 (3)	185 – 186 (5)

[1] Айвазов Б.В., Петров С.М., Хайруллина В.Р., Япрынцева В.Г. Физио-химические константы сероорганических соединений. М.: Химия, 1984

Интенсивную ярко-красную окраску даёт самое богатое серой соединение – полисульфид аммония $(\text{NH}_4)\text{S}_8$.

Величина полимерной цепи n , исходя из соотношений реагентов в продуктах реакции (2.5) достигает 10 и более единиц (табл. 2.3). Продуктами реакции, помимо выше сказанных, являются и полисульфиды гидразония и/или аммония, так как элементарная сера легко растворяется в гидразингидрате и в отсутствие щёлочи. Следует отметить, что в первом случае протекает быстрое элиминирование элементарной серы при разбавлении водой, полученных растворов (до 60%), то во втором (без щелочи) элементарная сера выпадает лишь в незначительном количестве (не более 10%), но при этом фиксируем выделение аммиака и сероводорода.

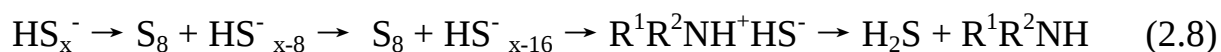
Таблица 2.3

Растворение серы в гидразингидрате (50 мл) в присутствии щелочи

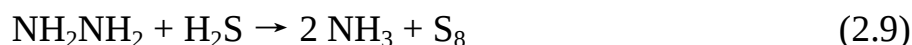
М	Количество щелочи		Количество серы		Концентрация серы	
	г	моль	Г	моль	г/л	г/моль
К	2,8	0,05	32	1,00	640	20
К	5,6	0,1	42	1,31	840	26
К	11,2	0,2	47	1,47	940	29
К	20,0	0,5	62	1,95	1248	39
К*	28,0	0,5	151	5,05	1510	47
Na	4,0	0,1	35	1,10	704	22
Na	8,0	0,2	42	1,30	840	25
Na	12,0	0,3	54	1,70	1088	34
Na	20,0	0,5	62	1,95	1248	39
Na*	20,0	0,5	162	5,04	1500	47

Примечание: * - использовано 100 мл гидразингидрата

Сероводород в процессе производства серы обычно образует с ней равновесную систему по схеме (2.6) с образованием полимеров, которые разлагаются аминами с выделением сероводорода в свободном виде по схемам (2.7, 2.8).



Образование аммиака протекает в процессе восстановления гидразина сероводородом уже на стадии растворения серы в отсутствии щелочи:



Полисульфиды аммония и гидразония образуются при расщеплении элементарной серы аммиаком (реакция с гидразином протекает аналогично), соответственно:



Ионная природа комплексов аммония и гидразония косвенно доказывается отсутствием сигналов в спектре ЭПР растворов серы.

Показан механизм активации элементарной серы в присутствии системы гидразин-гидрат-МОН. Активация инициализируется нуклеофильной атакой гидразин-гидрат-МОН на S_8 , которая легко протекает в присутствии более основных анионов OH^- .

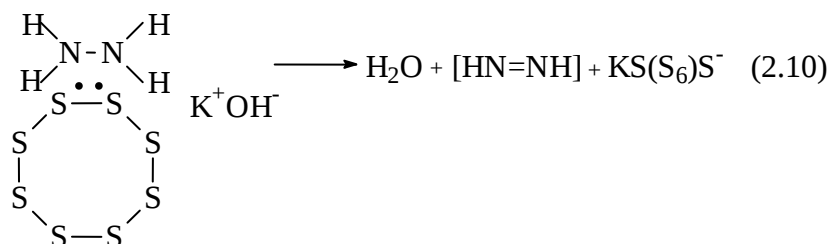


Схема (2.10) предполагает промежуточное образование диимида, который является более активным восстановителем серы, так как способен генерировать активный водород. Растворение серы в присутствии стирола приводит к частичному его гидрированию с образованием этилбензола, что подтверждает присутствие в системе диимида.

Возможно также, что первоначально ионы OH^- раскрывают молекулу S_8 с образованием линейного аниона $^-\text{S}(S_6)\text{SOH}$, который легче реагирует с гидразином, чем элементарная сера. Схема (2.2) хорошо согласуется с общепринятым механизмом расщепления молекулы S_8 под действием нуклеофильных реагентов.

Эффективная система активации элементарной серы явилась основой для разработки способа растворения серы. По эффективности активации система гидразингидрат-щёлочь превосходит во много раз предложенные ранее активаторы серы, такие как водная щёлочь, нефтепродукты, три- и тетрахлорэтилены, диалкилдисульфиды и др.

Однако щёлочь является корродирующим составляющим системы.

Необходимо было провести модификацию системы таким образом, чтобы исключить химическое действие водной щелочи и повысить стабильность и эффективность системы.

2.2 Химическая модификация каталитической системы

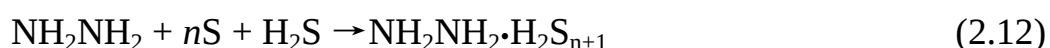
В ходе исследований установили, что активация элементарной серы с той же эффективностью осуществляется в системах гидразин-гидрат-органические амины (их производные). В качестве органических аминов были испытаны первичные, вторичные и третичные амины, а также чистый гидразингидрат (таблица 2.4).

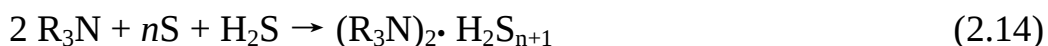
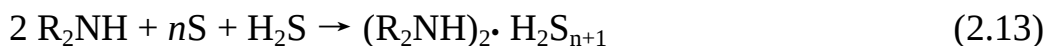
Таблица 2.4

Реакция серы с системой гидразин-гидрат (50 мл)-амин

Амин	Соотношение гидразин-гидрат-амин		Количество растворенной серы	
	моль	мас %	моль	г/л
Триэтиламин	1:0,05	91,0:9,0	1,1	700
	1:0,1	83,0:17,0	1,3	830
	1:0,2	71,0:29,0	1,35	860
	1:0,5	50,0:50,0	1,5	950
Триэтаноламин	1:0,1	77,0:23,0	1,25	800
	1:0,5	40,0:60,0	1,5	960
Морфолин	1:0,1	85,0:15,0	1,35	860
	1:0,5	53,0:47,0	1,75	1120
Моноэтанол-амин	1:0,1	89,0:11,0	1,5	960
	1:0,5	62,0:38,0	2,1	1344

Сера реагирует с гидразингидратом с разогревом и бурным выделением сероводорода и аммиака, которые конденсируются на выходе из реактора в виде $(\text{NH}_4)^+\text{HS}^-$. Механизм активации серы в системе гидразин-гидрат-амин обусловлен первичной нуклеофильной атакой гидразина на S_8 с последующим раскрытием кольца серы и выделением сероводорода и аммиака. Последующее взаимодействие серы и сероводорода с гидразингидратом или аминами приводит к полисульфидам аммония и гидразония.

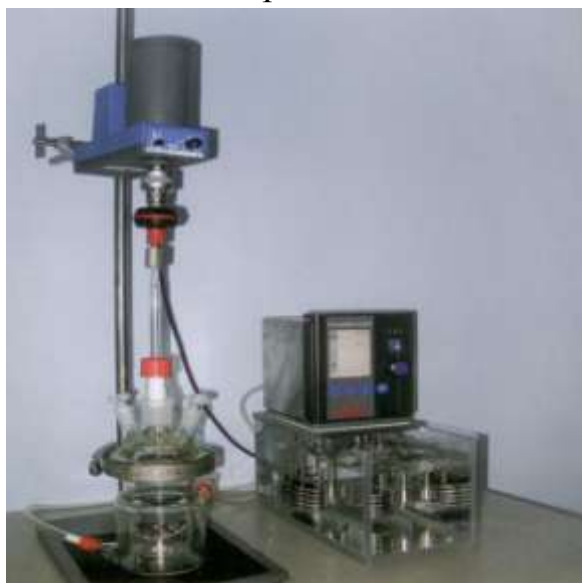




Если сера реагирует только с гидразин-гидратом, то реализуются схемы (2.11) и (2.12) с преимущественным образованием аммиака и сероводорода. В присутствии амина реализуются преимущественно схемы (2.13) и (2.14). При низких концентрациях амина в предложенных системах серы растворяется больше, чем в системах гидразин-гидрат-щёлочь. Предложенные системы для активации элементарной серы не вызывают коррозии металлических поверхностей. Для стабилизации каталитической системы и максимального повышения её эффективности вводится комплексное соединение (*now-how*).

Разработанные серосодержащие системы для утилизации гидразина и его производных используются в органическом синтезе, а также при производстве серы для очистки промышленных коммуникаций от её отложений. При очистке природных газов от сероводорода растворители серы применяются для удаления отложений серы на катализаторах, в ёмкостях и трубопроводах.

Высококонцентрированные растворы серы, получаемые при её растворении в гидразингидрате и его производных, целесообразно применять при извлечении цианистого водорода из коксового газа и для анализа цианидов. Кроме того, при



алкилировании разработанных растворов серы высшими алкилгалогенидами образуются высшие диалкилсульфиды, которые трудно получить иными путями. Такие сульфиды являются экстрагентами благородных металлов.

Предложено использовать полученные соединения в качестве гомогенных высокоэффективных каталитических систем

в процессах химического превращения природного органического сырья. Заслуживает внимания сам факт разработки быстрого и эффективного способа

получения новой эффективной каталитической системы. Кроме того, получение самой каталитической системы позволит в промышленном масштабе утилизировать компоненты специальных топлив – гидразин и его органические производные, а так же утилизировать серосодержащие отходы других химических производств.

2.3 Технологический регламент получения промышленного катализатора переработки растительной биомассы

Принципиальная технологическая схема производства нового катализатора (рисунок 2.1) содержит следующее оборудование: приёмный трубопровод, ковшевый элеватор для подачи элементной серы, два реактора с мешалками, теплообменник, насосы, напорный трубопровод с устройством слива готового продукта.

Изделие должно состоять из монтажной базы с установленным на ней технологически и специальным оборудованием, а также оборудованием (средствами) контроля и управления режимами рабочих операций.

Монтажная база – сварной металлический каркас с обшивкой из стойкого материала к воздействию агрессивных сред.

Состав технологического оборудования для выполнения технологических операций должен включать (нумерация по принципиальной схеме, рисунок 1): 1 – (Е-1) ёмкость с гидразином; 2 – (Р-1) реактор с мешалкой для приготовления раствора щёлочи требуемой концентрации (NaOH или KOH); 3 – (К-1) контейнер с серой; 4 – (Р-2) реактор с мешалкой и водяной рубашкой охлаждения для синтеза катализатора; 5 – (Е-2) ёмкость товарного продукта (раздаточная ёмкость); 6 – (Э-1) ковшевый элеватор; 7 – регулирующие клапаны; 8 – (Н-1) электронасосный агрегат; 9 – (Т-1) теплообменник; запорную арматуру.

Состав специального оборудования должен включать: пульт управления; оборудование для отвода статического электричества; переносные средства пожаротушения; блокировочные и сигнальные устройства для предотвращения несанкционированных действий оператора и предупреждения аварийных ситуаций; запасные части, инструмент и принадлежности.

Состав оборудования (средств) контроля и управления рабочими операциями должен включать средства контроля текущих значений основных показателей выполняемых рабочих операций.

Описание принципиальной технологической схемы

Согласно технологической схеме потоки гидразина из ёмкости Е-1 (1) и щёлочи NaOH или КОН из реактора Р-1 (2) по различным трубопроводам подаются в реактор синтеза Р-2 (4). На трубопроводах для подачи гидразина и щёлочи установлены регулирующие клапаны (7), что позволяет регулировать заданное соотношение продуктов. Серу подают в реактор Р-2 (4) порциями из контейнера К-1 (3) при помощи ковшевого элеватора Э-1(6). В реакторе Р-2 происходит интенсивное перемешивание поступающих продуктов при помощи мешалки. Подбор химического реактора осуществляется из основных критериев режима работы, обеспечивающих протекание реакции в заданном направлении и с достаточной скоростью (объём вещества, температура, давление и пр.) Используется реактор с периодической загрузкой реагентов и выгрузкой готовой продукции, и выдерживающий температуры от -60 до +250 °С. Перемешивающий элемент – мешалка, имеет якорный, пропеллерный или серповидный вид в зависимости от заданных условий для ускорения тепло- и массообмена и создания внутри реактора однородных условий процесса. В результате смешения происходит выделение большого количества тепла. Для поддержания оптимальной работы системы необходимо постоянно регулировать температуру в реакторе, чтобы она не превышала 60 °С, для этого реактор снабжён водяной рубашкой. Принцип действия водяной рубашки заключается в циркуляции технической воды заданной температуры по замкнутому контуру через теплообменник Т-1. Заданная температура водяной рубашки реактора Р-2 поддерживается теплообменником Т-1. Температура реакции в Р-2 регулируется термопарой. Нагретая вода из теплообменника Т-1 по трубопроводу направляется на технические нужды смежных производств. Заданное количество готового продукта (катализатора) из реактора Р-2 по трубопроводу поступает в ёмкость товарного продукта Е-2. Подача готового продукта (катализатора) в товарную ёмкость контролируется и

регулируется. Для поддержания стабильного уровня качества товарного продукта в раздаточной ёмкости имеется возможность циркуляции товарного продукта при помощи центробежного насоса (8) Н-1. Из товарной ёмкости Е-2 необходимое количество готового продукта подаётся на наливную эстакаду для налива потребителю. Расход готового продукта на наливном трубопроводе контролируется и регулируется.

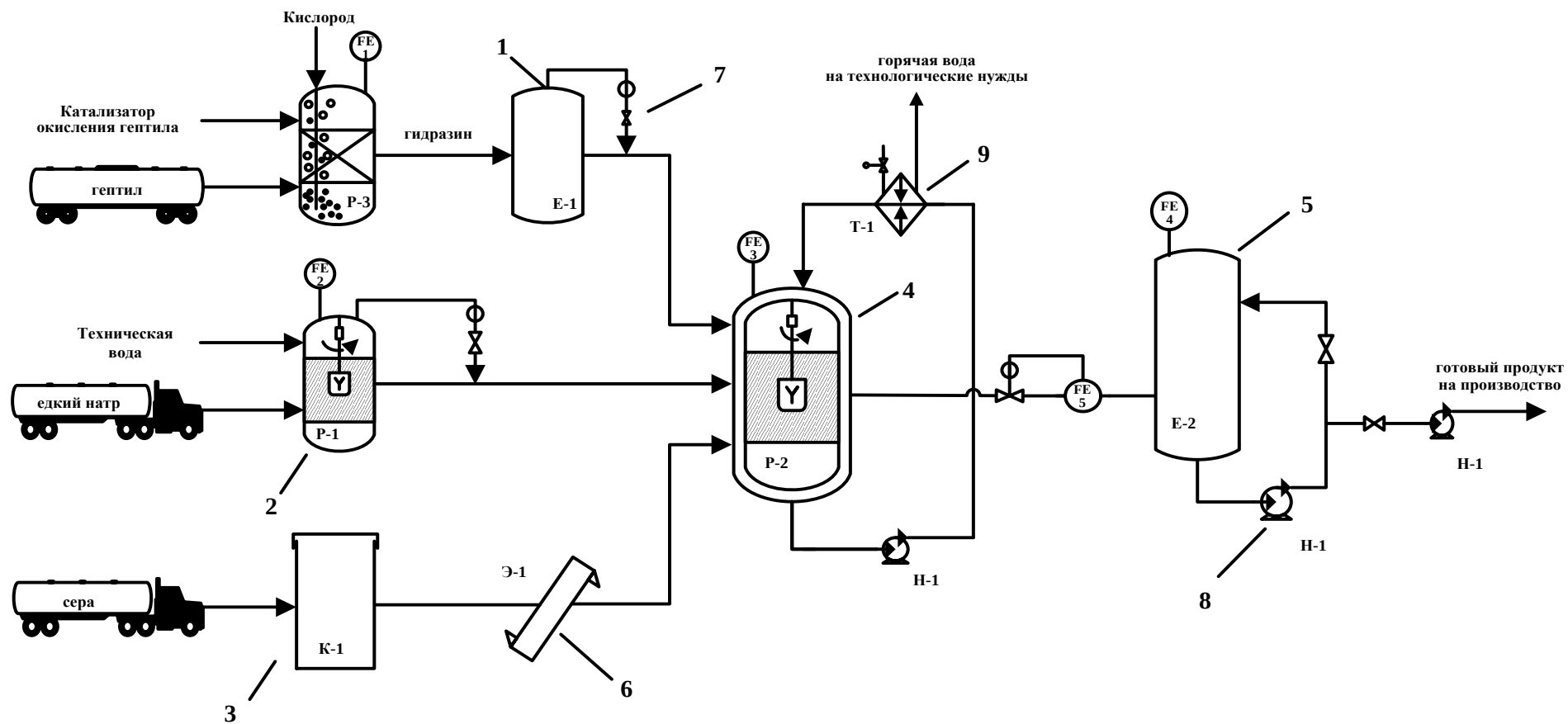
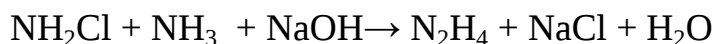
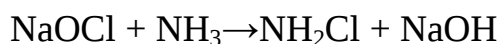


Рисунок 2.1 – Принципиальная технологическая схема производства нового катализатора

2.4 Промышленные источники образования сырья для получения нового катализатора – отходов гидразина и его органических производных

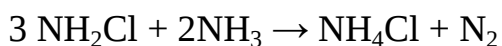
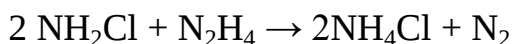
При синтезе нового промышленного катализатора в качестве одного из сырьевых компонентов используется гидразин и его органические производные. Рассмотрим на каком технологическом этапе образуются отходы производства гидразина. При производстве и использовании гидразина в зависимости от способа и стадии получения образуются различные виды отходов. Рассмотрим основные производственные способы получения гидразина, а также пути его перемещения перед непосредственным использованием в качестве компонента ракетного топлива.

Основным способом получения гидразина является метод Рашига, по которому гидразин получают из хлорамина и аммиака



Реакция проводится при температуре 160 °С и давлении 2,5-3,0 МПа.

В процессе могут протекать побочные реакции, снижающие выход гидразина.

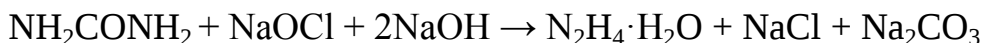


В щелочном растворе наблюдаются также разложение хлорамина в соответствии с уравнением:



Весь процесс получения гидразина очень сложен и требует большого внимания к соблюдению режима регламента и протекать в жёстко контролируемых условиях.

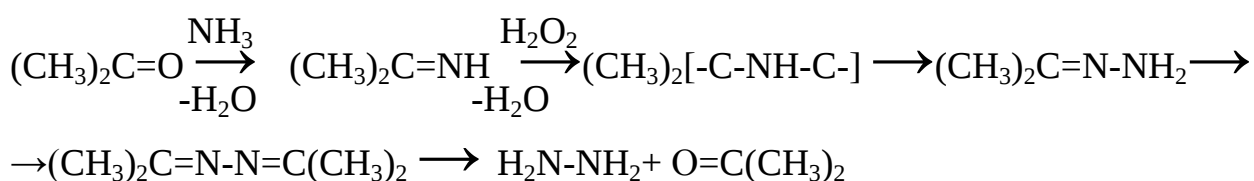
Некоторые другие производные аммиака, например, мочевины также могут быть «окислены» до гидразина в условиях, весьма сходных с условиями, применяемыми в синтезе Рашига.



Реакция проводится при температуре около 100 °С и атмосферном давлении. Выход составляет примерно 60-65% от теоретического при расчёте на гипохлорит.

Таким образом, получаемый гидразин может содержать незначительные примеси аммиака, хлора, воды и нелетучий остаток.

Гидразин получают также из ацетона, аммиака и пероксида водорода в несколько стадий. В основу технологических решений принят метод получения гидразингидрата окислением аммиака перекисью водорода через диметилкетазин (ДМКА). Реакция ацетона с аммиаком приводит к образованию имина, после окисления которого получают 3,3-диметиллоксазиридин. После реакции последнего с ацетоном и гидролиза образовавшегося азина получают гидразин. Ацетон возвращается в цикл.



Синтез ДМКА проводится в жидкой фазе при температуре 80-110 °С и под давлением 0,5-1,0 МПа в среде этанола. В реакции окисления аммиака перекисью водорода участвуют также ацетон и ацетонитрил. Последний в результате реакции частично переходит в ацетамид.

Из реакционной смеси с помощью ректификации удаляется вначале избыточный аммиак, затем этанол и не прореагировавшие ацетон и ацетонитрил. Отогнанные продукты возвращаются в процесс.

Из оставшейся смеси также с помощью ректификации отделяется азеотроп "ДМКА-вода" от водного раствора ацетамида, который выводится из процесса в качестве отхода.

Полученный азеотроп "ДМКА-вода" направляется в колонну гидролиза, в которой ДМКА, взаимодействуя с водой, разлагается на гидразингидрат и ацетон.

Ацетон в этой же колонне выделяется из смеси и возвращается в процесс.

Процесс гидролиза ДМКА проводится под давлением 0,2–0,5 МПа и при температуре 155–165 °С в кубе колонны и 100–125 °С в её верхней части.

Выводимый из куба колонны гидразин-гидрат концентрируется двухступенчатой ректификацией до товарных кондиций.

Технологический процесс получения гидразингидрата состоит из следующих основных стадий:

- приготовление смеси органических продуктов;
- прием, стабилизация и выдача перекиси водорода;
- прием и выдача аммиака; – синтез ДМКА;
- отгонка и абсорбция аммиака; – отгонка легколетучих;
- отгонка азеотропа "ДМКА-вода";
- гидролиз ДМКА и отгонка ацетона;
- очистка гидразингидрата от высококипящих примесей;
- отгонка товарного гидразингидрата;
- дистилляция кубовых остатков.

Технологический процесс на всех стадиях проводится в непрерывном режиме. Для получения гидразина можно использовать также гидразин-гидрат, который производится на других производствах для обеспечения потребностей отраслей, не связанных с ракетной техникой. В этом случае принята технология, основанная на дегидратации гидразингидрата твердым едким натром с последующим расслаиванием смеси на гидразиновый и щелочной слои.

Из гидразинового слоя с помощью вакуумной ректификации выделяется товарный гидразин.

Из щелочного слоя и кубового остатка ректификационной колонны выделяется гидразингидрат, возвращаемый в процесс.

Образующийся при этом раствор едкого натра, загрязнённый гидразином, является отходом производства и направляется на захоронение.

Технологический процесс получения амидола включает в себя следующие стадии:

- дегидратация при температуре 75–78 °С в аппарате с пульсационным перемешивающим устройством;
- ректификация в насадочной колонне периодического действия, работающей под вакуумом;

– дистилляция под вакуумом щелочных растворов с выделением из них разбавленного водой гидразина, который концентрируется до гидразингидрата с помощью ректификации.

В состав производства входят также вспомогательные системы, предназначенные для очистки сдувок и вентвыбросов и для сбора дренажей.

Все процессы проводятся по периодической схеме.

Таким образом, состав и количество отходов существенно зависят от выбранного способа производства и от предъявляемых требований к гидразину по содержанию примесей.

В таблице 2.4.1 приведены основные требования к качеству гидразина.

Таблица 2.4.1

Основные показатели качества гидразина

№№ п.п.	Наименование показателя	Норма
1.	Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,5
2.	Массовая доля воды, %, не более	0,4
3.	Массовая доля аммиака, %, не более	0,1
4.	Массовая доля нелетучего остатка, % не более	0,002
5.	Массовая доля примеси растворенного железа, %, не более	0,00005

В цехе получения гидразина отходы и их количества определяются неполнотой реакции, образованием побочных продуктов, необходимостью промывки аппаратуры, контрольно-измерительных приборов при их ремонте и поверке, случайными или аварийными проливами и т.п., а также образованием абгазов, различных «сдувок», содержащих гидразин. При этом концентрация гидразина в отходах и абгазах может существенно меняться в зависимости от места и процесса их образования.

При использовании гидразина как компонента ракетных топлив также возникают отходы, связанные с необходимостью промывки и очистки транспортно-заправочных контейнеров, баков, трубопроводов и т.п., а также в

результате образования «мертвых» остатков в баках, проливов. Образующиеся отходы отличаются по своему составу и концентрации, содержащиеся в них гидразина.

Возможные места образования отходов гидразина

1. В цехе-изготовителе:

- при промывке аппаратуры;
- при аварийных или случайных проливах при заправке в транспортные и транспортно-заправочные контейнеры;
- при опорожнении контейнеров с остатком гидразина, не соответствующего требованиям ОСТ 6-02-32-82;
- при очистке и нейтрализации бракованных контейнеров;
- гидразин из криогенных ловушек.

Таким образом, при производстве гидразина могут образовываться следующие основные виды отходов:

- некондиционный гидразин с высоким содержанием гидразина;
- водные растворы, содержащие от 1 до 40% едкого натра и до 1% гидразина;
- водные растворы из адсорберов: содержащие в небольшом количестве аммиак и гидразин;
- водные растворы гидразина, образующиеся при промывке аппаратуры;
- отходы с высоким содержанием гидразина, образующиеся при аварийных или случайных проливах и собранные с места пролива.

2. На складе потребителя продукции:

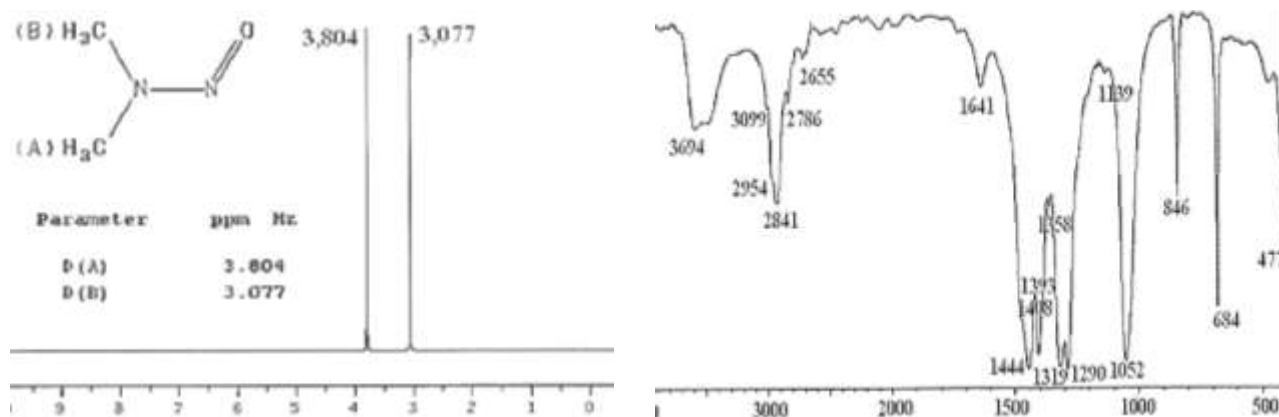
- образование некондиционного продукта при хранении;
- проливы при заправке заправочных контейнеров.

Отходы, образующиеся при производстве гидразина, при его транспортировке в заправочных контейнерах, при заправке ракет, отличаются по

концентрации основного вещества, по примесям, по количеству. В соответствии с этим все образующиеся отходы производства гидразингидрата возможно направить на утилизацию для получения нового промышленного катализатора.

Возможные места образования отходов 1,1-диметилгидразина (НДМГ)

Относится к компонентам высококипящего (имеющего температуру кипения выше 0 °С) ракетного топлива. Единственный в РФ производитель – «Газпром Нефтехим Салават». Получают нитрозированием диметиламина с последующим восстановлением диметинитрозоамина водородом. Для захоронения отходов в 1972 году был произведён подземный ядерный взрыв «Кама-1». В результате атомного взрыва был образован резервуар для закачки отходов производства. На рисунке приведены ИК- и ПМР спектры диметилнитрозоамина – одного из самых опасных производных НДМГ.



ГЛАВА 3

МЕТОДОЛОГИЯ И ЭМПИРИЧЕСКАЯ БАЗА ИССЛЕДОВАНИЙ

Важнейшей задачей научно-технического прогресса в начале третьего тысячелетия будет вовлечение в переработку всех видов природного органического сырья с использованием новых технологий, удовлетворяющих комплексу жёстких и часто противоречащих друг другу требований, таких как экологическая безопасность и высокая эффективность по выходу и качеству целевых продуктов, низкая энергоёмкость и безотходность. **Одним из наиболее серьёзных сдерживающих факторов на пути решения этой задачи все чаще выступает дефицит знаний о строении вещества, подвергаемого переработке.** Прогресс невозможен без расширения арсенала точных методов количественного анализа, адекватно описывающих не только элементный состав, что ныне не составляет трудностей, но и молекулярное строение и надмолекулярную структуру природного органического материала, его фракций, полупродуктов и целевых продуктов. Именно эти характеристики определяют как свойства объектов, так и стратегию технологических схем.

Для оценки физико-химических и технико-технологических свойств исследуемых объектов и процессов использованы известные методы, в том числе стандартные в объёме нормативной документации, а так же новые и модифицированные, разработанные в рамках настоящей работы.

Методологической основой исследований, представленных в диссертации, служит моделирование процессов с последующим использованием моделей для анализа влияния химических и технологических факторов и определения оптимальных условий ведения процесса.

В качестве объекта исследований использовалась биомасса различных источников отечественного лигноцеллюлозного сырья: древесина различных пород в возрасте 40-50 лет (хвойные, лиственные породы), а также лубяные культуры.

Химические трансформации растительных полифенолов в процессе каталитической переработки растительной биомассы системно исследовались как

на природных модельных соединений лигнина (например, Пеппера), так и на препаратах, отобранных в ходе процесса щелочного гидролиза.

3.1 Выделение модельного природного соединения полифенола методом Пеппера

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, капилляром для поддувки азота помещают 20 г исследуемого препарата лигноцеллюлозного сырья, заливают 200 мл смеси диоксан:вода в соотношении 9:1 и 4мл концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2-х часов, после чего массу фильтруют, нейтрализуют бикарбонатом натрия и оставляют на ночь. Затем упаривают в вакууме до сиропообразного состояния (t не более $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) и тонкой струей выливают под поверхность 1 % водного раствора Na_2SO_4 , фильтруют, промывают водой и сушат.

3.2 Метод каталитического селективного окисления растительных полифенолов в ароматические альдегиды

Селективным методом деполимеризации природных полифенолов до ароматических оксиальдегидов является окисление полифенолов в присутствии нитробензола в щелочной реакционной среде. Эффективность протекания реакции окисления существенно повышается в присутствии катализаторов: антрахинон, ДДА, новый отечественный катализатор. Наиболее перспективными являются катализаторы с полисульфид-ионами. Доказано, что при синтезе лигнина с полисульфидом в среде органических растворителей образуются мономерные алкилароматические кетоны.

Метод синтеза ароматических альдегидов заключается в нижеследующем. Навеску любого лигнинсодержащего препарата, взятую в расчёте на 1 г лигнина: лигносульфоната – 1,43 г, сульфатного лигнина лиственных пород древесины – 1 г, опилки древесины сосны – 3,65 г, опилки древесины осины – 4,78 г помещают в автоклав, заливают $37,5\text{ см}^3$ 2 N раствора NaOH , добавляют 2,5 г ($2,1\text{ см}^3$) нитробензола и катализатор в количестве 3,0 % к массе лигнинсодержащего препарата. Реакционную смесь гомогенизируют путём перемешивания и в закрытом автоклаве нагревают до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдерживают при интенсивном

перемешивании при заданной температуре 180 мин. По окончании синтеза автоклав и реакционную смесь охлаждают, продукт реакции – оксидат обрабатывают в целях отделения альдегидов от реакционной смеси и анализируют на выход ароматических альдегидов.

3.3 Спектральные методы исследования

Спектры ЭПР снимали на спектрометре SE/X-2547 (Радиопан, Польша) с чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ сп/Гц с разрешающей способностью не менее 0.1 Гц. В4 модуляция 100 кГц.

Спектры ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрофотометре «Varian» при рабочей частоте 200,1 МГц и 50,3 МГц соответственно с использованием квадратурного детектирования в импульсном режиме. Ширина спектров составляла 10000 Гц (^1H) и 20000 Гц (^{13}C) при рабочем объеме памяти компьютера 16 Кб. Спектры ЯМР ^{13}C с шумовой развязкой от протонов получены после 10 000 проходов. Снятие развязки от протонов осуществлялось на время релаксационной задержки на 2,5 сек.

Спектры ^{13}C регистрировали в растворе диметилсульфоксида d_6 (DMCO-d_6), содержащем в качестве релаксанта 0,02 М раствор трисацетилацетоната хрома, что позволило уменьшить релаксационную задержку до 2,5 сек. Спектры ЯМР ^1H регистрировали в растворе диоксана d_6 и гексаметапола d_{18} . Относительная ошибка интегрирования составляла 3,0 %.

Расчеты в методе ЯМР ^{13}C и ^1H

Для наиболее корректного представления результатов количественного анализа химической структуры лигнинов методом ЯМР ^1H и ^{13}C оценка содержания отдельных структурных элементов производилась в расчете на одно (или 100) ароматическое кольцо (АК) - $n_x (N_x)$ [161]:

$$n_x = \frac{g_x \cdot 6}{f_a},$$

где $g_x = I_x/I_{\text{общ}}$ - относительное содержание атомов углерода определяемого фрагмента, группы;

$f_a = I_{ар} / I_{общ}$ - степень ароматичности препаратов лигнина (доля ароматических атомов углерода, эквивалентное 6 атомам углерода).

Количество замещенных атомов углерода, связанных с атомом углерода соседнего звена (n_{c-c}), определяющее степень конденсированности лигнина рассчитывали как:

$$n_{c-c} = n_{Car} - 1,$$

где n_{Car} - общее количество Car, имеющих связь с другим атомом углерода.

Количество углеводов в лигнинах рассчитывали по формуле:

$$[УГ] \%масс = g_{c-1} \cdot [c] \cdot 150 / 12.01,$$

где g_{c-1} - доля аномерных атомов углерода c-1 ксиланов;

$[c]$ - содержание углерода по элементному анализу.

Количество функциональных групп рассчитывали по формуле:

$$m_x = \frac{g_x \cdot [c] \cdot M_x}{12.01},$$

где m_x - массовая доля функциональной группы в препарате лигнина, масс. %;

M_x - молекулярная масса функциональной группы, (а.у.е.).

Количество атомов углерода, связанных с фенольными ОН-группами, а также альдегидных, кислотных карбоксильных атомов углерода можно рассчитать, используя относительное содержание атомов водорода ($P_x = I_x / I_{общ}$) и данные элементного анализа $[H]$ и $[C]$:

$$n_x = \frac{P_x \cdot [H] \cdot 6 \cdot 12}{f_a \cdot [H]} = 72 \cdot \frac{P_x \cdot [H]}{f_a \cdot [H]}.$$

Содержание фенольных групп рассчитывали по формуле:

$$[ОН_{фен}], \%масс = I_x / I_{общ} \cdot [H] \cdot 17,$$

где I_x , $I_{общ}$ - интегральная интенсивность атомов водорода фенольных гидроксидов и общая интегральная интенсивность в спектре ЯМР 1H ;

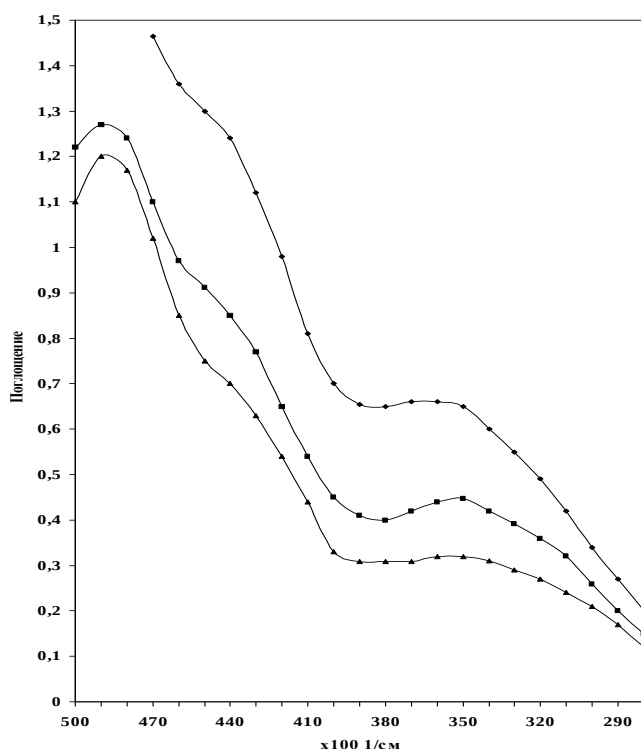
$[H]$ - содержание водорода в препаратах лигнина, %масс;

17 - массовое число ОН-группы, (а.у.е.).

Содержание спиртовых ОН-групп находим по разности между суммарным содержанием атомов кислорода из элементного состава и содержанием атомов

кислорода во всех остальных, детектируемых методом ЯМР ^1H и ^{13}C кислородсодержащих функциональных групп и фрагментов.

УФ-спектры препаратов лигнина снимали на спектрофотометре «Specord UV



VIS» в 1 см кюветах в растворе CH_3CN .

Спектры УФ - поглощения рисунок 3.1 имеют характеристическую длину волны при 360 нм, которая показывает степень сольволиза различных препаратов природного полифенола. В спектрах всех препаратов полифенола поглощение, обусловленное α -карбонильными группами и двойными связями сопряженными с АК четко не проявляются.

Рис. 3.1 УФ-спектры

ИК - спектры лигнинов в твердом состоянии (таблетки с KBr) получены на спектрофотометре «Specord 75R». ИК - спектры исследуемых препаратов лигнина приведены на рисунке 3.2-3.3, характеристические частоты поглощения представлены в таблице 3.1. Обнаружены полосы, характерные для бензольного кольца с заместителями (1600 , 1510 - 1515 см^{-1}), гидроксильных групп (3300 - 3600 см^{-1}), β -карбонильных групп (1715 - 1720 см^{-1}), простых эфирных связей (1270 , 1210 , 1035 - 1040 см^{-1}). Такая группировка полос и внешний вид спектра могут служить объективной характеристикой, позволяющей однозначно идентифицировать природный полифенол.

Таблица 3.1

Колебательные частоты поглощения в ИК - спектрах различных препаратов полифенола (см⁻¹)

№	Модельный Пеппера	Натронный	Натронный с ДДА	Натронный с S _n	Натронный лигнин	Интерпретация полос поглощения
1	2	3	4	5	6	7
1	3300-3600	3300-3600	3300-3600	3300-3600	3300-3600	Валентные колебания ОН групп, вовлеченных в водородную связь
2	2920	2920	2925	2925	2920	Валентные колебания С-Н в метильных и метиленовых группах (-CH ₃ , =CH ₂)
3	2820	2820	2825	2820	2820	То же
4	1720	1720	1715	1715	1715	Валентные колебания β-СО карбонильных групп, несопряженных кетонов, карбоксильных групп
5	1600	1600	1600	1600	1600	Скелетные колебания ароматического кольца (АК)
6	1510	1510	1515	1515	1510	То же
7	1470	1470	1470	1470	1470	Деформационные колебания С-Н связей (асимметричные)
8	1425	1430	1430	1430	1430	Валентные колебания АК и деформационные колебания С-Н в метоксилах (-ОСН ₃)

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7
9	1270	1270	1270	1270	1270	Колебания гваяцильного кольца и простых эфиров ($\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$)
10	1210	1215	1210	1210	1210	Валентные колебания С-О фенольных групп, валентные асимметрические колебания С-О-С в метоксильных группах
11	1130-1135	1135-1140	1135-1140	1135-1140	1135-1140	Плоскостные деформационные колебания С-Н связи в гваяцильном кольце (ГК)
12	1035	1035	1040	1040	1040	Деформационные плоскостные колебания С-Н связей в ГК и деформационные колебания С-О связи во вторичных, первичных спиртах и алифатических эфирах
13	855	855	855	855	855	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н связи в АК
14	805	810	810	805	810	То же

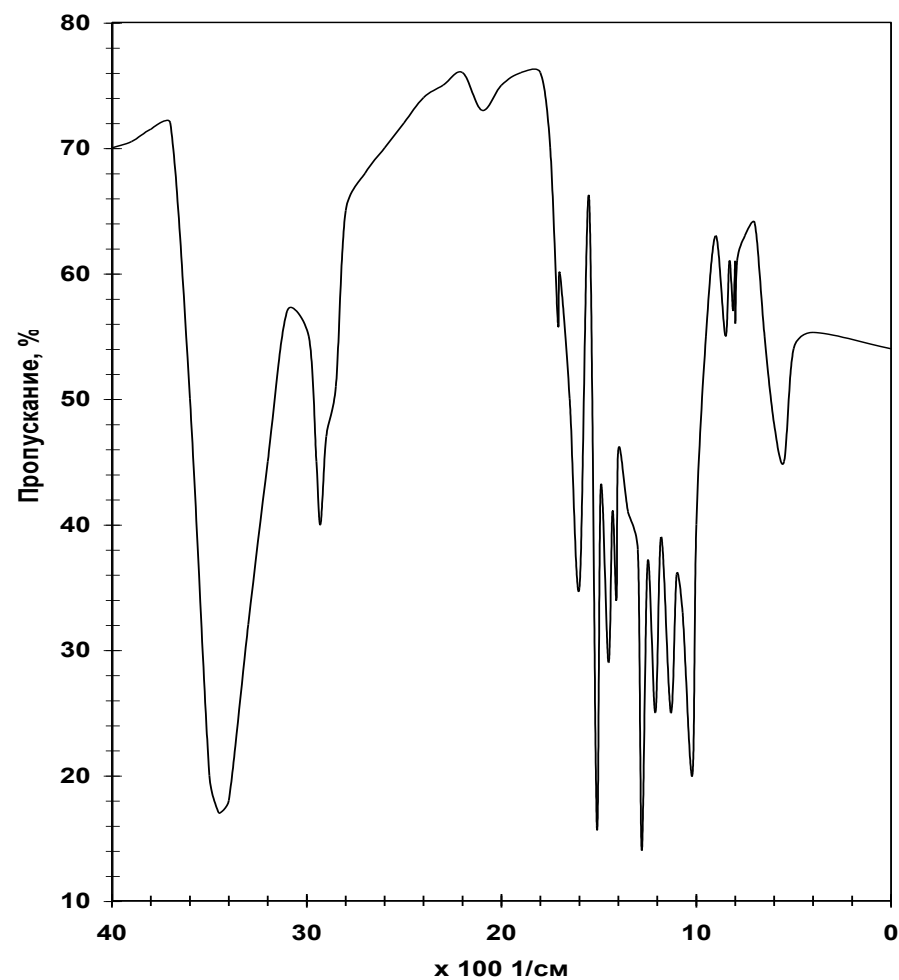


Рис. 3.2 Спектр модельного препарата природного полифенола Пеппера

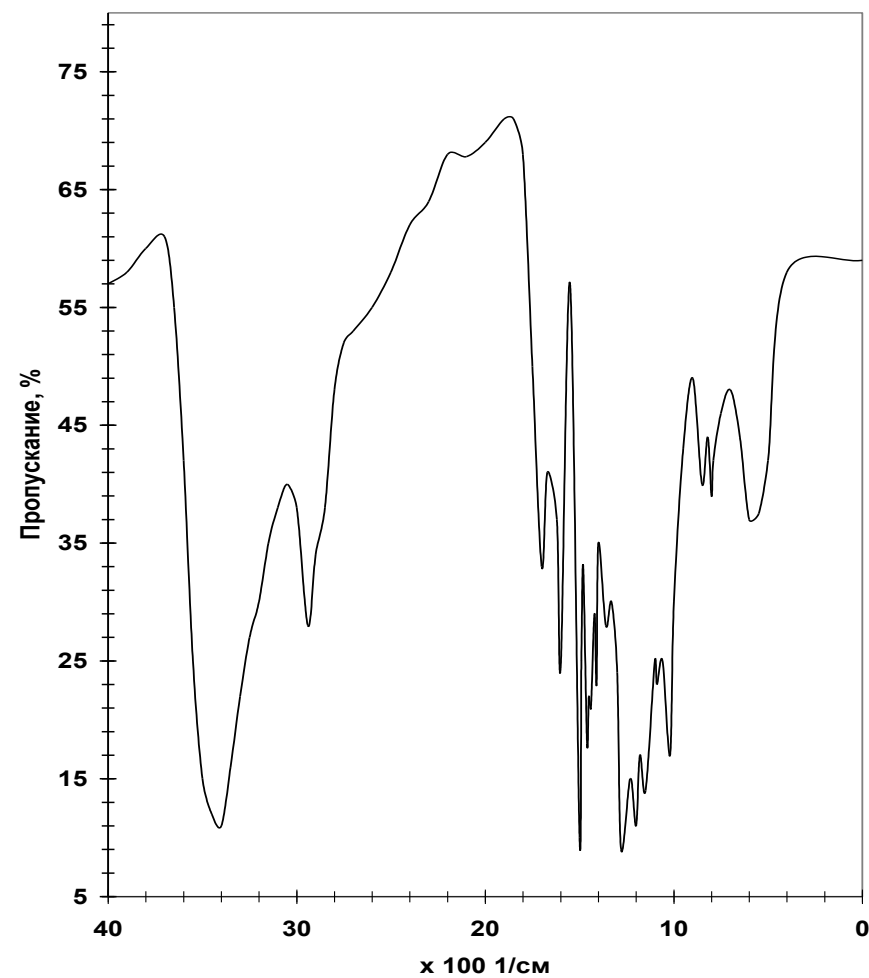


Рис. 3.3 Спектр препарата полифенола каталитического щелочного гидролиза

3.4 Методы оценки агрегативной устойчивости (против расслоения и осадкообразования) и термической стабильности (неизменности основного качественного показателя – вязкости при длительном нагреве) нового антисептика для защиты от биокоррозии.

Новый нефтяной антисептик предназначен для защиты деревянных конструкций сооружений, от поражения грибками и бактериями. Он разработан взамен каменноугольного шпалопрпиточного масла, выпускаемого по ГОСТ 2270-74. Это масло – высокотоксичное, склонное в процессе хранения и транспортирования к образованию стойких плохо размываемых осадков. Оно имеет относительно высокую (0 – минус 5°C) температуру застывания, что затрудняет его применение в холодное время года.

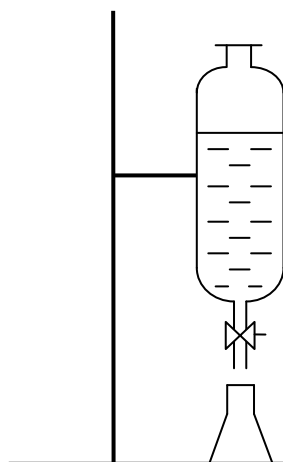
Одним из важных свойств пропиточных материалов (наряду с вязкостью, температурами вспышки и застывания) являются стабильность против осадкообразования в процессе транспортирования и хранения. Образование осадков приводит к засорению резервуаров, закупорке трубопроводов, выходу из строя технологического оборудования заводов, оно отрицательно влияет на качество пропитки древесины шпал и брусьев.

Агрегативная устойчивость шпалопрпиточных материалов определяется, согласно ГОСТ 2270-74 «Масло каменноугольное для пропитки древесины», по содержанию (% масс.) осадка в масле, нагретом до 35°C. Антисептик нефтяной представляет собой смесь двух и более компонентов (основы и разбавителя – регулятора вязкости). Следовательно, агрегативная устойчивость – одно из его основных эксплуатационных свойств.

Требования к маслянистым пропиточным материалам

Показатель	Требования ГОСТ 20022.5-93	Требования ГОСТ 2270-74	Нефтяной антисептик
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не более	не нормируется	1130	1130
Массовая доля веществ не растворимых в толуоле, %, не более	не нормируется	0,3	0,3
Объемная доля воды, %, не более	0,5	1,5	0,1
Осадок в масле, нагретом до 35°C, % масс.	не нормируется	отсутствует	отсутствует
Вязкость кинематическая при 80°C, мм ² /с, не более	5,0	не нормируется	3,0 – 5,0
Температура вспышки в открытом тигле, °C, не ниже	не менее чем на 5°C выше температуры пропитки	110	110
Фракционный состав, % об. до 210°C, не более до 274°C до 315°C до 360°C, не менее	не нормируется не нормируется не нормируется не нормируется	3 10-35 30-50 70	3 10-35 30-50 70
Температура застывания, °C	не нормируется	не нормируется	-5 ... - 20

Для сопоставления агрегативной устойчивости образцов антисептика нами предложена следующая методика её оценки. Испытуемый образец помещают в делительную воронку, где выдерживают в неподвижном состоянии в течение 10, 15, 60 и 45 сут. при комнатной температуре.



По истечении каждого из сроков отбирают пробы сверху и снизу делительной воронки и определяют плотность при 20°C (пикнометрическим методом) и кинематическую вязкость при 80°C. По степени изменения этих показателей можно судить о расслоении опытного образца. Наличие осадка оценивают визуально в

проходящем свете.

Другим важным эксплуатационным свойством нефтяных антисептиков является устойчивость к длительному термическому воздействию при температуре пропитки древесины 80–85°C. После длительного (более 3 ч) термического воздействия под избыточным давлением 0,8–1,2 МПа вязкость например, каменноугольного масла увеличивается более чем в 2 раза, вследствие чего резко снижается его проникающая способность и становится невозможной многократная рециркуляция в процессе пропитки.

Исследовано влияние продолжительности термического воздействия на кинематическую вязкость нефтяного антисептика в присутствии древесины и без неё. Для проведения эксперимента образцы антисептика были помещены в сушильный шкаф и выдержаны там при температуре 85°C и атмосферном давлении в течение 1, 2, 3, 4 и 5 ч. После каждого последовательно проведённых пяти опытов определяли кинематическую вязкость образцов.

Эксперименты в присутствии древесины проводили следующим образом. В испытуемые пробы антисептика погружали примерно одинаковые по массе и объёму образцы сосновой древесины и выдерживали в них в течение 1 ч при средней температуре 85°C и атмосферном давлении. После этого образцы высушивали и взвешивали, определяя для каждого из них массу (кг/м³) поглощённого антисептика и кинематическую вязкость. Затем в эту же пробу антисептика погружали новый образец древесины и эксперимент повторяли.

ГЛАВА 4

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ И ЭНЕРГИИ – РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Основной задачей в начале третьего тысячелетия является вовлечение в переработку всех видов природного органического сырья с использованием новых технологий, удовлетворяющих комплексу жёстких и часто противоречащих друг другу требований, таких как экологическая безопасность и высокая эффективность по выходу и качеству целевых продуктов, низкая энергоёмкость и безотходность. **Одним из наиболее серьёзных сдерживающих факторов на пути решения этой задачи все чаще выступает дефицит знаний о строении вещества, подвергаемого переработке.**

Для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью и заданными конечными свойствами (топлива, энергонасыщенные материалы, продукты тонкого органического синтеза) необходимо иметь более глубокие знания о химических процессах, протекающих при промышленной переработке растительной биомассы.

4.1. Исследование кинетических и активационных закономерностей химических превращений ароматической компоненты биомассы *in side & in situ* с новым катализатором и его последующей модификацией

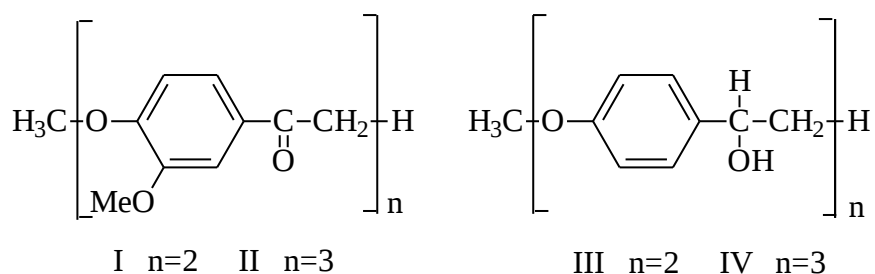
Основная реакция, протекающая при щелочной деполимеризации полифенолов – расщепление β -арилалкилэфирных связей со свободными и с этерифицированными (блокированными) фенольными гидроксилами в *para*-положении ароматического кольца фенилпропановой структурной единицы природного полифенола [205, 206, 300].

В данном разделе изучена кинетика, рассчитаны кинетические и активационные параметры расщепления β -арилалкилэфирных связей природных полифенолов *in side* в щелочной среде в присутствии нового катализатора в сравнении с известным зарубежным аналогом динатриевой солью 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантраценом (ДДА) (производство Японии). Основной целью было сравнить константы скорости деполимеризации полифенолов на стадии «остаточной делигнификации», т.к. именно эта стадия определяет в конечном случае качество конечного продукта – целлюлозы.

Согласно классическим представлениям о структуре природных полифенолов [Leopold B. Aromatic keto- and hydroxy-polyethers as lignin models // Acta Chem. Scand. 1950. №4. P. 1523–1537], фенольные гидроксилы могут образовываться при расщеплении двух видов связей: α -арилалкилэфирной связи в кумароновых циклах и β -арилалкилэфирной. При расщеплении кумароновых циклов образуются фенольные стильбеновые соединения. С помощью спектрофотометрического метода определения фенольных гидроксидов эти фенольные соединения довольно чётко дифференцируются, и их образование можно проследить отдельно от других видов фенольных элементов макромолекулы полифенола.

Образование остальных фенольных элементов является результатом расщепления β -арилалкилэфирной связи. α -Кетосоединения I и II дают 75 и

85 % фенольного вещества от расчётного, соответствующие бензиловые спирты III и IV - только 18 и 23 %.



Среди фенольных элементов, образующихся при расщеплении β-арилалкилэфирной связи, основную долю (более 75 %) составляют несопряжённые фенольные элементы, по образованию которых в данном исследовании изучался процесс расщепления β-арилалкилэфирной связи.

Несопряжённые фенольные элементы лигнина (т.е. структуры, содержащие фенольные группы, которые не имеют в *n*-положении α-карбонильную группу) поглощают в области УФ-спектра при 295...305 нм.

Для определения фенольных гидроксидов был выбран спектрофотометрический метод, который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими известными методами определения фенольных гидроксидов. УФ-спектры растворов приведены на рис. 4.1.1.

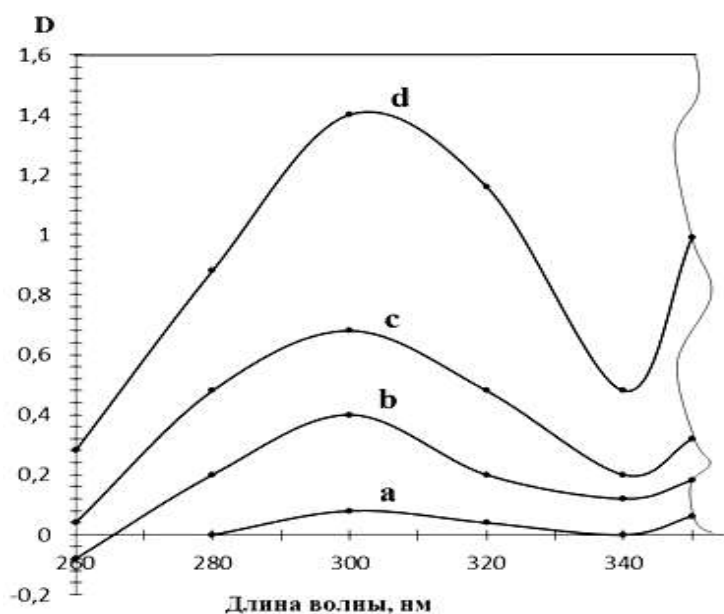


Рис. 4.1.1 УФ-спектры полифенолов Пеппера:

- (a) до щелочного гидролиза,
- (b) после, без катализатора,
- (c) с катализатором ДДА,
- (d) с новым катализатором

Спектрофотометрический метод позволяет определить не только общее содержание фенольных элементов, но и

дифференцировать их по структурному виду и по кислотности. Определение можно проводить, не выделяя исследуемое вещество из раствора, что

особенно важно при исследовании сложной структуры природного полифенола, поскольку всякое высаживание его из раствора и последующая очистка представляют по существу фракционирование. Поэтому достоверность результатов исследования в определённой степени зависит от того, насколько выделенная и очищенная фракция идентична по своим свойствам остальным фракциям. Из представленных данных на рис. 4.1.1 видно, что спектры растворов, полученных при различных условиях щелочного гидролиза, имеют один и тот же вид. При этом при введении в раствор катализатора наблюдается рост оптической плотности. Это свидетельствует о том, что в процессе щелочной обработки в раствор переходят одни и те же структурные фрагменты вещества при этом их количество существенно увеличивается при введении в реакционный раствор активирующей добавки – катализатора.

Системно были проведены сравнительные исследования как с синтезированным новым промышленным катализатором, так и с зарубежными наиболее эффективными аналогами. Эксперименты в течение ряда лет проводились с использования отечественного лигноцеллюлозного сырья: древесины хвойных и лиственных пород, а также лубяных культур. На рисунке 4.1.2 показаны экспериментальные данные, как один из многочисленных примеров, характерные кинетические зависимости расщепления эфирных связей преимущественно в β -положении при щелочном гидролизе препарата Пеппера в разных условиях процесса.

Пунктиром обозначены экспериментальные точки указанной кривой зависимости при температурах 150–180 °C. Отклонение экспериментальных значений от прямой линии следует отнести на счёт неоднородности в структурных единицах природного полифенола, принимающих участие в реакциях деполимеризации. Для описания процесса щелочного гидролиза применяли уравнения формальной кинетики. По полученным при обработке данных рисунка 4.2.1 величинам констант скорости, определены кинетические и активационные параметры.

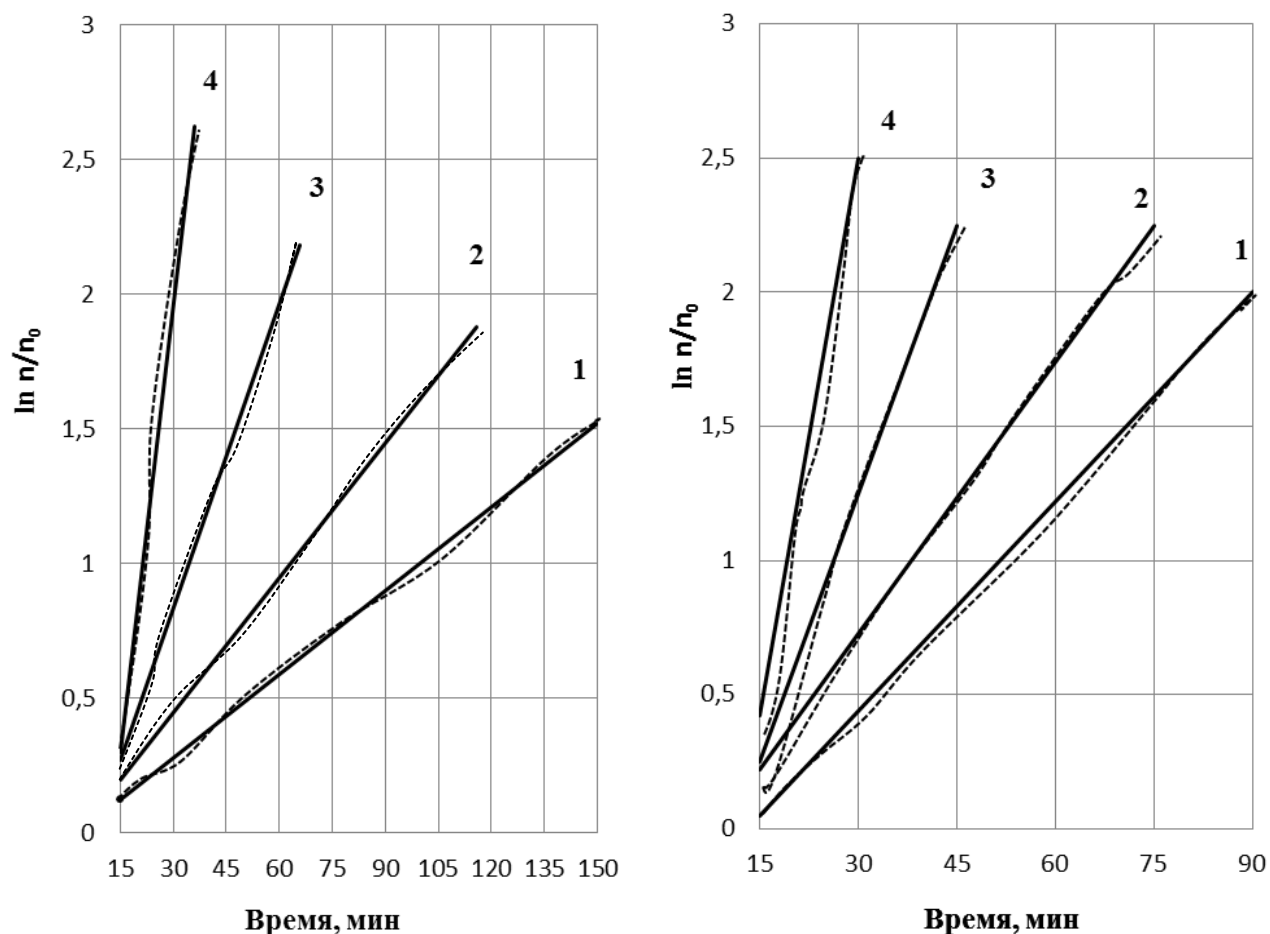


Рис. 4.1.2 Изменение относительной концентрации фенольных элементов во времени при щелочном гидролизе в зависимости от температуры (а) без катализатора (б) в присутствии катализатора в интервале температур: 1–150 °С, 2–160 °С, 3–160 °С, 4–180 °С

Рассчитаны активационные параметры процесса по уравнениям:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT, \text{ Дж моль}^{-1} (RT=3474 \text{ Дж моль}^{-1})$$

$$\Delta S^\ddagger = 2,303 R(\lg A T^{-1} - 10,76), \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \text{ Дж моль}^{-1}$$

Результаты приведены в таблице 4.1.1. для препаратов древесины лиственницы. Анализ экспериментальных данных показывает, что при добавлении в варочный щелок ДДА (Япония) и синтезированного катализатора константа скорости расщепления β -эфирной связи увеличивается в как минимум в 2–2,5 раза по сравнению с обычной натронной варкой, энергия активации снижается до 129 – 130 кДж моль⁻¹.

Таблица 4.1.1

Активационные параметры реакции расщепления β -арилалкилэфирной связи

Добавка	Температура, °C	Константа скорости ($\text{с}^{-1} \times 10^4$)	Энергия активации, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Энтальпия, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Энтропия, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	Энергия Гиббса, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР	150	5,2290	100 ± 5	108	-75	129
	160	8,4580				
	170	18,476				
	180	39,135				
ДДА (Япония)	150	3,9960	115 ± 5	117	-39	130
	160	6,9200				
	170	13,940				
	180	33,128				
БЕЗ КАТАЛИЗАТОРА	150	1,8510	140 ± 5	131	-20	140
	160	2,5840				
	170	5,8990				
	180	13,697				

Результаты эксперимента наглядно продемонстрировали на выделенных нативных препаратах лигнина Пеппера, что в присутствии нового синтезированного катализатора величина константы скорости реакции деполимеризации увеличивается как минимум в 2,5 раза, при существенном снижении энергии активации процесса (E_a) со 140 до 129 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При этом наибольший прирост величины константы скорости образования несопряженных фенольных элементов лигнина Пеппера, по сравнению с натронно-ДДА варкой, наблюдается при более высоких значениях времени щелочной обработки (стадия остаточной делигнификации).

4.2 Химическая интерпретация кинетических и активационных значений реакции деполимеризации ароматической компоненты биомассы при щелочном гидролизе различных пород древесины

Чтобы понимать процессы, которые протекают непосредственно при промышленном производстве целлюлозы, исследуют низкомолекулярные соединения, перешедшие в раствор в результате «полупромышленных

щелочных варок» лигноцеллюлозного сырья по параметрам приближенным к производственным процессам.

Нами системно изучены кинетические закономерности щелочного гидролиза полифенолов непосредственно находящихся в матрице растительного полимера *in situ* в присутствии каталитических систем.

На рисунке 4.2.1 представлены анаморфозы полулогарифмических кинетических кривых скорости перехода полифенолов при щелочном гидролизе в раствор из лигноуглеводной углеводной матрицы.

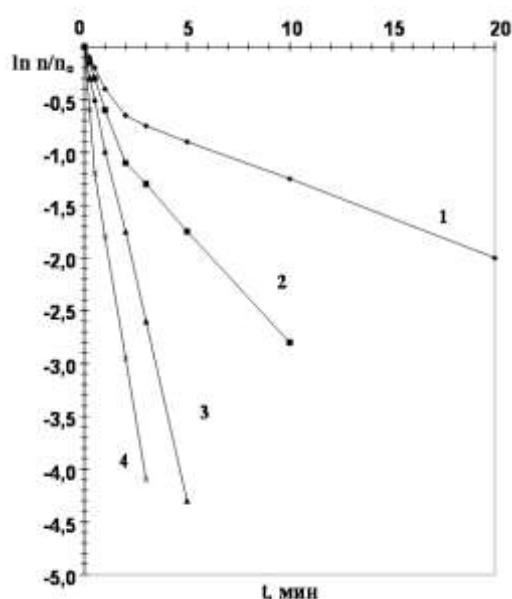


Рис. 4.2.1 Анаморфозы кинетических кривых деполимеризации полифенолов (перехода из лигноуглеводной матрицы в раствор) в присутствии нового катализатора в интервале температур: 1–150 °C, 2–160 °C, 3–160 °C, 4–180 °C

Процесс деполимеризации полифенолов по классической схеме распадается на два основных кинетических участка: стадию «быстрой» и «медленной» делигнификации [257, 263, 301–303]. Каждый из кинетических участков удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка. Уравнение реакции первого порядка для анализа кинетических данных при варке древесины впервые применил С. Аррениус в 1924 году [Arrhenius S., Schmidt-Neilsen // Svensk Papperstidn., 1924, May 31]. Кинетические и активационные значения представлены в таблицах 4.2.1 – 4.2.2. Энергия активации увеличивается в ряду: щелочной гидролиз совместно с новым катализатором и ДДА, щелочной гидролиз с новым катализатором, щелочной гидролиз с ДДА, некаталитический щелочной гидролиз и соответственно составляет 84/123, 93/155, 93/169, 165/192 кДж·моль⁻¹ (числитель – первый кинетический участок, знаменатель – второй).

Таблица 4.2.1

Кинетические характеристики процесса щелочного гидролиза

Добавка	T, °C	Константа скорости (мин ⁻¹ × 10 ³) 1 ^й кинетический участок	Константа скорости (мин ⁻¹ × 10 ³) 2 ^й кинетический участок	Энергия активации, кДж·моль ⁻¹
НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР	150	6,3	1,3	93/155±5
	160	13,0	3,3	
	170	30,0	10,0	
	180	60,0	25,0	
ДДА (Япония)	150	9,1	1,1	93/169±5
	160	18,0	2,8	
	170	35,0	8,0	
	180	70,0	20,0	
БЕЗ КАТАЛИЗАТОРА	150	2,6	0,5	165/192±4
	160	5,1	1,3	
	170	12,0	3,0	
	180	31,0	9,0	

Таблица 4.2.2

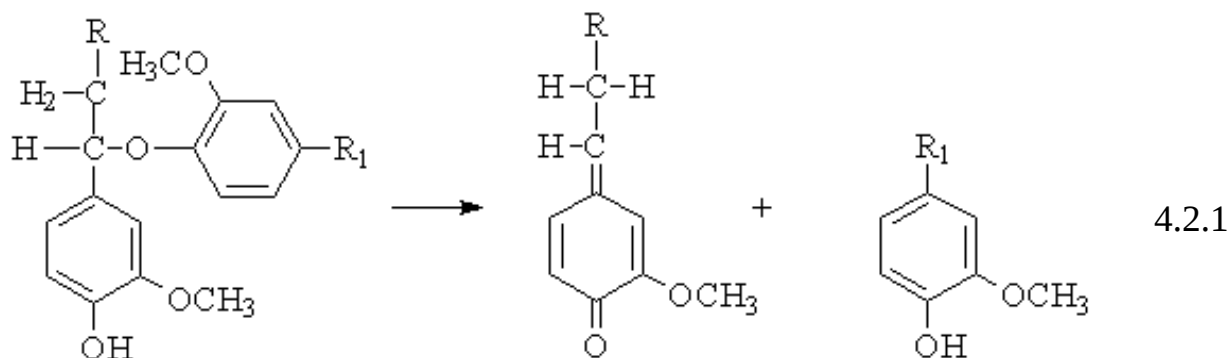
Активационные параметры процесса щелочного гидролиза
(числитель-1^й кинетический участок, знаменатель- 2^й)

Добавка	Энергия активации, кДж·моль ⁻¹	Энтальпия, кДж·моль ⁻¹	Энтропия, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Энергия Гиббса, кДж·моль ⁻¹
НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР	93/155	93,4/152,4	-0,100/0,024	137,6/142,0
ДДА (Япония)	93/169	90,4/175,4	-0,100/0,074	134,8/142,8
ДДА + 0,15 % новый кат	90/139	86,4/135,4	-0,114/-0,014	136,2/141,5
ДДА + 0,6 % новый кат	86/125	82,4/121,4	-0,123/-0,044	136,1/140,5
БЕЗ КАТАЛИЗАТОРА	165/192	141,4/182,4	1,5·10 ⁻³ /0,0837	140,7/145,7

Наличие различных кинетических участков определяется присутствием в природном полифеноле реакционных центров, характеризующихся химической неоднородностью и, следовательно, различающихся реакционной способностью [304, 305]. На начальной «быстрой» стадии химических превращений (первый кинетический участок) расщепляются фактически все α -эфирные связи, а также 1- α связи, имеющие одновременно свободный фенольный гидроксил и α -CHОН группу. Более медленно расщепляются β -О-4 простые эфирные связи в макромолекуле со свободными фенольными гидроксилами в *пара*-положении ароматического кольца. На стадии развития процесса делигнификации и конечной стадии (второй кинетический участок) протекают реакции гидролиза β -О-4 простых эфирных связей с этерифицированным (блокированным) фенольным гидроксильной группой в *пара*-положении ароматического кольца, а также реакции деметоксилирования и раскрытия ароматических ядер.

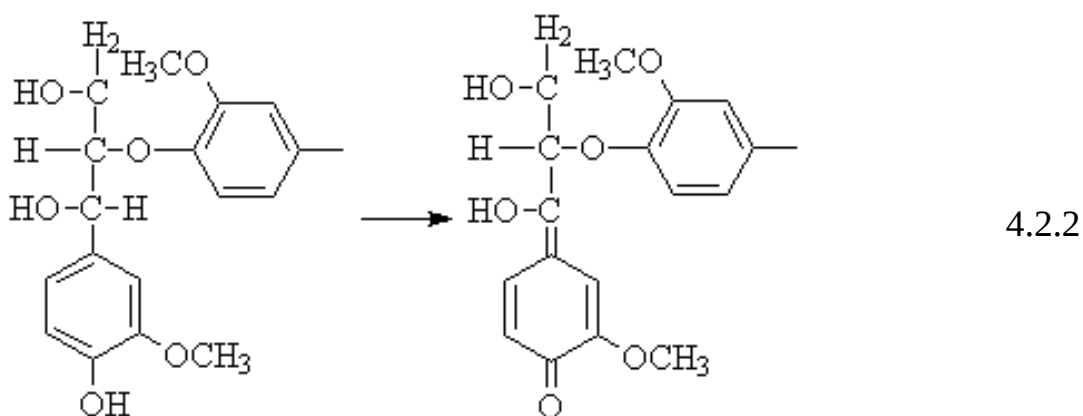
Таким образом, анализируя полученные результаты, а также литературные данные группируем химические реакции, приводящие к деструкции и растворению полифенолов в ходе щелочного гидролиза. Быстро расщепляются в щелочной среде α -О-4 эфирные связи в фенольных арилпропановых единицах с образованием хинонметидной структуры (схема 4.2.1). Разрыв этих связей сопровождается быстрым растворением части полифенолов [179].

Структуры с β -О-4 связями и фенольными гидроксилами в *пара*-положении в щелочной среде превращаются в относительно устойчивые структуры хинонметида (схема 4.2.2) [131].



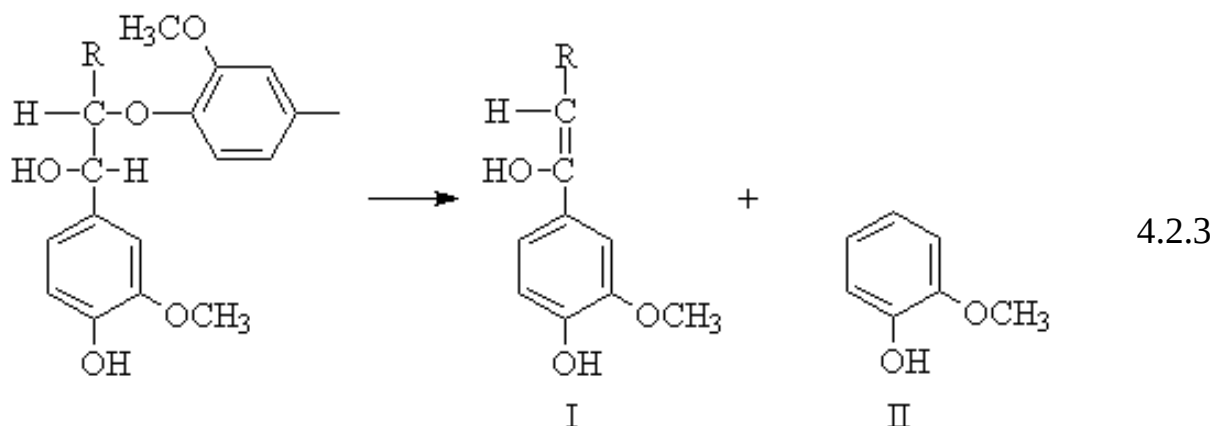
При щелочном гидролизе с катализатором, в частности ДДА, протекает быстрое расщепление β -О-4 простых эфирных связей в структурных единицах лигнина со свободными фенольными гидроксилами. Расщепление подобных структур – один из важнейших процессов, обеспечивающих делигнификацию [129, 206,].

Механизм действия любого катализатора заключается в ускорении разрыва β -О-4 эфирных связей в структурных единицах лигнина со свободными фенольными гидроксилами с образованием продуктов I,II (схема 4.2.3) [154–158].

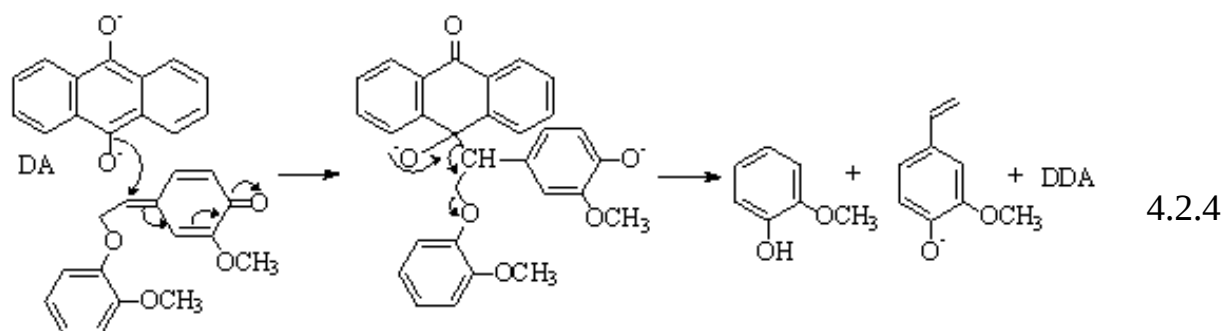


Известно, что катализаторы антрахинонного типа (ДДА) присутствуют в растворе в виде дианиона (ДА). Учитывая, что п-оксибензилспиртовые группировки в водно-щелочном растворе легко переходят в хинонметидные (схема 4.2.2), Ландуччи убедительно показал [154], что нуклеофильное присоединение антрагидрохинона (АГХ) к

хинонметида происходит с образованием углерод-углеродной связи, и механизм расщепления следует представлять по схеме 4.2.4 [154,157,306].

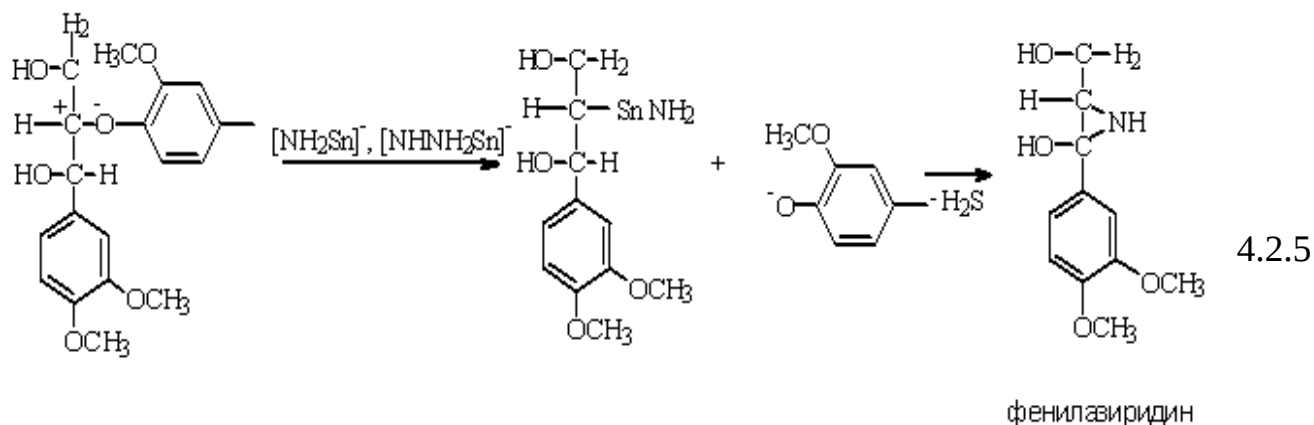


Медленней расщепляются (второй кинетический участок) β -O-4 эфирные связи в структурных единицах лигнина с этерифицированными фенольными гидроксилами в пара-положении АК, так как окислительно-восстановительные катализаторы, типа ДДА, не оказывают влияние на скорость расщепления этих связей [159], и процесс распада таких структур происходит не через стадию образования хинонметида, а как реакция внутримолекулярного нуклеофильного замещения [129, 131].



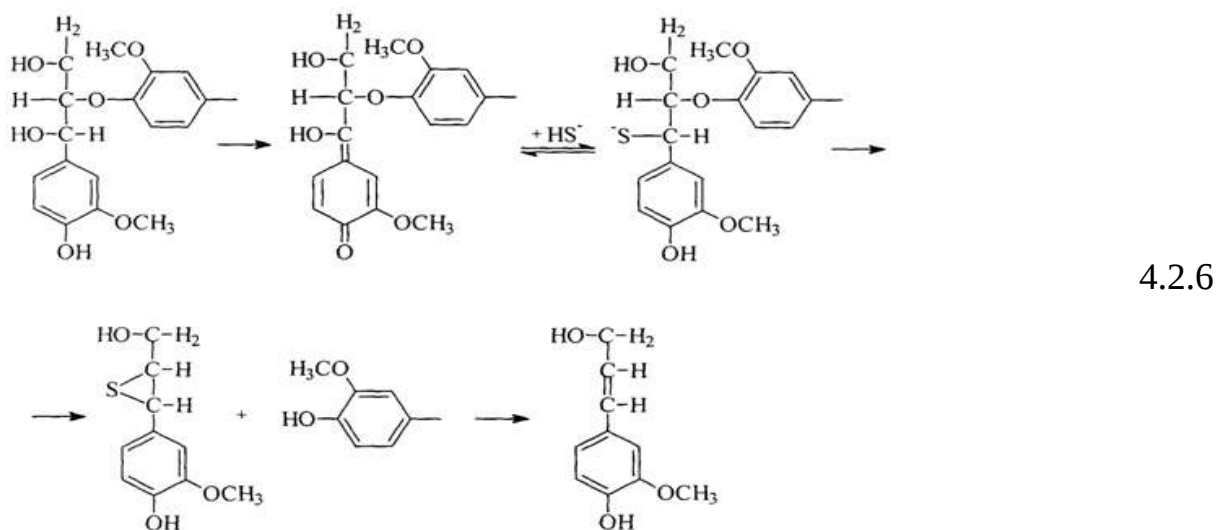
Отметим, что одним из реакционных центров нового катализатора является его аминный фрагмент. Следовательно, он должен селективно расщеплять β -O-4 простые эфирные связи в структурных единицах полифенола с блокированными фенольными гидроксилами в пара-положении АК. Этот эффект обусловлен заряженным состоянием аминного фрагмента. Комплексы типа полисульфидов аммония или гидразония

всегда более реакционноспособны при взаимодействии с кислородосодержащими субстратами (схема 4.2.5).



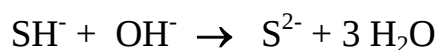
Этот эффект удаления остаточного лигнина выгодно отличает новый катализатор от ДДА так как позволяет получать продукт более высокого качества.

Увеличение константы скорости на первом кинетическом участке в присутствии нового катализатора связано с каталитическим действием полисульфидной составляющей катализатора по схеме (4.2.6).

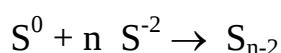
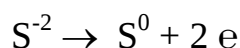
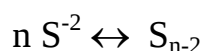


В присутствии ионов гидросульфида образуются соединения типа метилмеркаптидов с последующим разрывом β -арильной связи и с образованием промежуточного эписульфида; далее сера отщепляется,

претерпев ряд превращений в форме полисульфидной серы. Затем полисульфидная сера восстанавливается редуцирующими полисахаридами до сульфид-ионов: $2 \text{RCOH} + \text{Sn} + 3 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{RCOO}^- + n \text{SH}^- + \text{H}_2\text{O}$



В результате реализуется окислительно-восстановительный цикл каталитического действия полисульфидной серы в процессе гидролиза [307–309].



Химическая интерпретация кинетических и активационных параметров, рассчитанных на основании экспериментальных кинетических кривых формального первого порядка в сопоставлении с литературными данными показывает, что новая суперактивная каталитическая система эффективно действует не только на «быстрой» стадии щелочного гидролиза, расщепляя α -эфирные связи, β -О-4 простые эфирные связи в макромолекуле со свободными фенольными гидроксилами в *para*-положении, а также 1- α связи, имеющие одновременно свободный фенольный гидроксил и α -СНОН группу (аналогично «традиционной сульфатной варке»), но селективно расщепляет на «медленной» стадии β -О-4 простые эфирные связи в макромолекуле с этерифицированными фенольными гидроксилами в *para*-положении. Определение кинетических и активационных характеристик растворимых компонентов древесины позволило нам оценивать особенности катализаторов как «делигнифицирующих агентов».

Заметим!!, что скорость разрыва β -О-4 простых эфирных связей в структурных единицах полифенола с этерифицированными фенольными гидроксилами не зависит от присутствия полисульфидной серы или гидросульфид-ионов [310] в варочном растворе. Следовательно, увеличение значения константы скорости на втором кинетическом участке связано

непосредственно только с избирательным действием аминного фрагмента нового катализатора.

Не исключено, что стабилизация полисахаридов под действием аминов частично обусловлена и их взаимодействием с СО-группами карбонильных интер-медиатов, через которые реализуются реакции фрагментации и пилинга полисахаридов в процессах щелочной делигнификации. Оба указанных выше процесса способствуют повышению выхода целлюлозы и ее механических свойств.

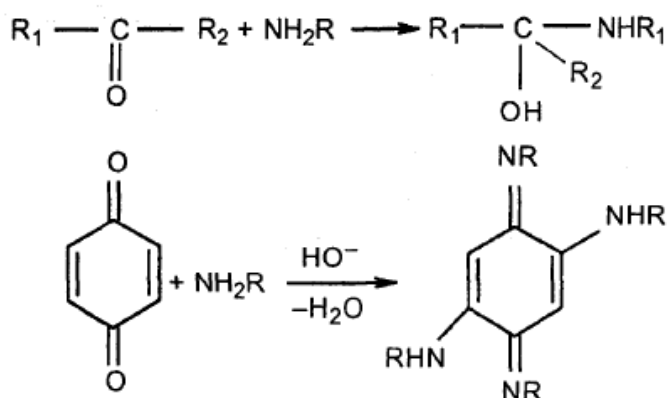


Схема взаимодействия карбонильных групп лигнина с аминами

Деактивация с участием аминов свободно-радикальных центров остаточного лигнина в целлюлозе снижает сорбцию лигнина из щелока на целлюлозу. Это способствует повышению белизны получаемой целлюлозы и ее белимости. Этому же способствует снижение под действием аминов концентрации карбонилсодержащих хромофорных структур в целлюлозе. Заметим, что расход «аминного фрагмента» катализатора на варку существенно сокращается при его повторном использовании в составе отработанных «чёрных» (допускается 3...4 цикла).

Полученные значения кинетических и активационных параметров указывают на то, что механизм действия нового катализатора во многом аналогичен зарубежному аналогу, однако имеет существенное преимущество – селективное расщепление простых эфирных связей с блокированным фенольным гидроксилем «стадия остаточной

делигнификации». Ведь наиболее сложно удалить именно остаточный лигнин и получить целлюлозу высокого качества.

4.3 Методы количественной оценки химических превращений компонентов биомассы с помощью ЯМР-спектроскопии

Исследования проведены совместно с профессором д.х.н. Л.В. Каницкой Иркутский государственный университет.

На развитие и состояние науки о катализе огромное влияние оказывает прогресс в развитии физических методов исследования [*Рохин А.В. Количественная спектроскопия ЯМР поликомпонентных систем из природного органического сырья // Дисс. ...докт. хим. наук. – Иркутск. – 2007. – 320 с.*] [311–349]. Для получения наиболее полной и достоверной информации по механизму был изучен состав и строение низкомолекулярных продуктов, образующихся при деполимеризации полифенолов современными физическими методами. Были получены наиболее полные качественные и количественные результаты по строению и химическим превращениям растительной биомассы. До настоящего времени подобных системных исследований не проводилось.

Таким образом, зная направления химических превращении биомассы можно моделировать технологические процессы и получать из компонентов биомассы (как из «строительных кирпичиков») высокотехнологичные продукты с высокой добавленной стоимостью и заданными конечными свойствами.

На долю природных полифенолов приходится до 30% всего растительного углерода биосферы планеты. Квалифицированному использованию полифенолов препятствует ограниченность представлений о структуре этого полифункционального, гетероцепного природного ароматического полимера, особенно в сравнении с накопленными знаниями о структуре других биополимеров, таких как белки, целлюлоза, гемицеллюлозы. Прогресс невозможен без расширения знаний о молекулярном строении, химических превращениях природного органического материала, его фракций, полупродуктов и целевых продуктов. Именно эти характеристики определяют как свойства объектов, так и стратегию технологических схем.

В данном разделе представлена наиболее полная и принципиально новая качественная и количественная информация о химической структуре препаратов полифенола, полученных в результате щелочного некаталитического гидролиза (1, 2), щелочного гидролиза с добавкой полисульфидной серы (3), щелочного гидролиза с добавками нового катализатора (4) и зарубежного аналога ДДА (5). Структура препаратов 1-5 выделенных в результате щелочной обработки полифенолов сравнивалась со структурой нативных полифенолов *in situ* (ДЛС), выделенных в наиболее мягких условиях. Считается, что такие препараты наиболее близки по структуре с полифенолами находящимися в углеводной матрице.

В табл. 4.5.1 приведены данные об элементном составе препаратов 1-5 и о количественном содержании полифенолов в углеводной матрице. В табл. 4.5.2, 4.5.3 представлены распределение атомов водорода по структурным фрагментам лигнина и количество атомов углерода во фрагментах в расчёте на одно ароматическое кольцо.

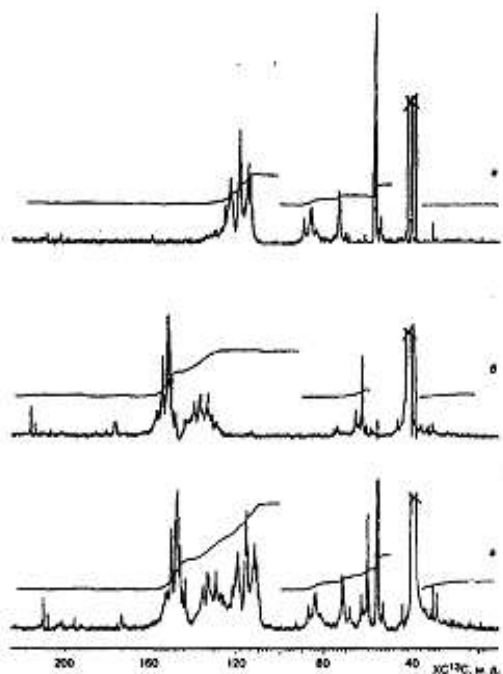


Рис. 4.5.1 Спектр ЯМР ^{13}C ДЛС (а) и подспектры $\text{C}+\text{CH}_2$ (б) и $\text{CH}+\text{CH}_3$

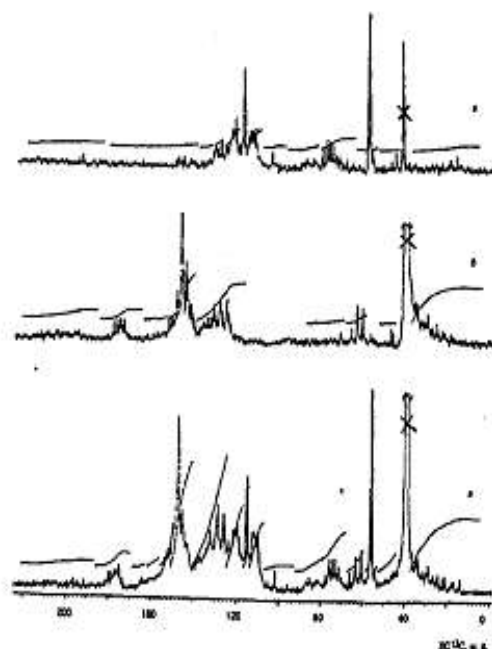


Рис.4.5.2 Спектр ЯМР ^{13}C полифенола, с новым катализатором (а) и подспектры $\text{C}+\text{CH}_2$ (б) и $\text{CH}+\text{CH}_3$

Конечные результаты расчёта количества структурных фрагментов и связей на основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , с учётом данных элементного состава представлены в таблице 4.5.4.

Таблица 4.5.1

Данные об элементном составе препаратов полифенола 1-5

№*	τ^{**} , мин	Элементный состав полифенолов, %				Катализатор	Содержание, %
		С	Н	S	зола		
1	150	52,85	6,82	0	3,99	нет	8,8
2	240	63,66	5,48	0	2,14	нет	6,1
3	180	62,04	7,04	2,89	1,05	полисульфид	4,1
4	150	64,26	7,30	0	3,24	ДДА	4,0
5	150	60,38	5,92	2,24	3,43	новый кат	3,9

*- номер образца; **- продолжительность щелочной обработки (гидролиза)

Таблица 4.5.2

Распределение атомов водорода по структурным фрагментам лигнина

Фраг- мент	$P_x = I_x / I_{\text{общ}}$							Диапазон ХС ^1H δ , м.д., отнесение сигналов
	ДЛС	№1	№2	№3	№4	№5	№6	
С(О)ОН	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	14.0-12.0 Н _{ОН} карбоксильных групп
С(О)Н	0.0036	0.0000	0.0000	0.0006	0.0019	0.0016	0.0000	9.8-9.0 Н альдегидных групп
ОН _{фен}	0.0209	0.0353	0.0241	0.0425	0.0399	0.0455	0.0410	12.4-8.4 Н _{ОН} при С-4 G', H' и G*
Н _{Аг}	0.2199	0.1189	0.1086	0.2283	0.2486	0.2199	0.2420	8.4-6.3 Н ароматических групп
Н _{О-Alk}	0.6874	0.7250	0.7698	0.4785	0.5161	0.5366	0.6420	6.3-2.9 НС=СН, СН, СНО, СН ₂ О, СН ₃ О в α, β, γ -положениях к ароматическому кольцу; атомы Н углеводов и Н ₂ О
СН, СН ₂ , СН ₃	0.0689	0.1210	0.0985	0.2504	0.1934	0.1964	0.0730	2.9-0.3 СН, СН ₂ , СН ₃ ненасыщенных углеводов в α, β, γ -поло- жениях к ароматичес- кому кольцу

Примечание: P_x – доля атомов Н в определяемом фрагменте; I_x – интегральная интенсивность в спектре ^1H ЯМР определяемого фрагмента; $I_{\text{общ}}$ – общая интегральная интенсивность. * – Пирокатехиновые структуры.

Химическая структура нативных полифенолов in side сосны (ДЛС)

Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C препарата ДЛС показал, что его усредненная макромолекула состоит, в основном, из гваяцильных колец (G, G'), структур близких по типу замещения ароматического кольца к 1-ацетил-2-метокси-6-гидрокси-9,9-диметилхроману (A') и пирокатехину (3,4-диоксифенильные звенья):

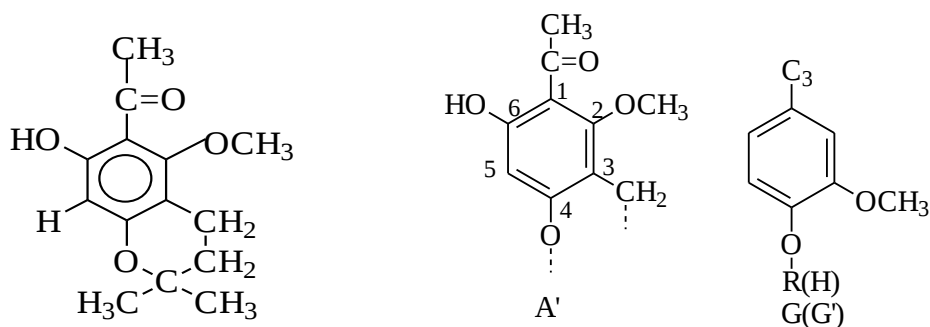


Таблица 4.5.3

Количество атомов углерода во фрагментах
в расчёте на одно ароматическое кольцо (n_x)

Фрагмент	n_x							Диапазон ХС ^{13}C δ , м.д., отнесение сигналов
	ДЛС	№1	№2	№3	№4	№5	№6	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$>\text{C}=\text{O}$	0.053	0.047	0.049	0.67	0.59	0.119	0.050	220-190 $\text{C}=\text{O}$ кетонов
$-\text{C}(\text{O})\text{H}$	0.053	0.000	0.000	0.009	0.019	0.025	0.00	210-185 $\text{C}=\text{O}$ альдегидов
$\text{COO}(\text{R},\text{H})$	0.053	0.339	0.228	0.310	0.276	0.321	0.230	185-164 COOR , COOH
$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-(1)$	0.085	0.112	0.095	0.159	0.158	0.331	0.154	164-154 $\text{C}-4$ H, H'; $\text{C}-2/\text{C}-4$ A, A'
$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-(2)$	0.386	0.439	0.290	0.265	0.346	0.305	0.209	154-151 $\text{C}-4$ G в α -CO; $\text{C}-3/\text{C}-5$ в 5-O-4 (кольцо B)
$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-(3)$	1.675	1.795	1.670	1.775	1.671	1.805	1.959	151-140 $\text{C}-3/\text{C}-4$ G, G'
$\Sigma \text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-$	2.146	2.346	2.055	2.159	2.135	2.301	2.182	164-140
$\text{C}_{\text{CH}=\text{CH}}$	0.216	0.372	0.452	0.455	0.474	0.414	0.245	156-120 $\text{HC}=\text{CH}$ в связях типа $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$
$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}$	1.455	1.482	1.618	1.503	1.651	1.670	1.727	140-123 $\text{C}-1$ G, G'; $\text{C}-5$ β -1, 5-5, $\text{C}-1$, β -1 123-119 $\text{C}-1$ H, H'
$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$	0.736	0.956	0.965	0.964	0.870	0.726	0.769	132-125 $\text{C}-2/\text{C}-6$ H, H'; 125-117 $\text{C}-6$ G, G'
$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{орто}}(1)$	0.664	0.485	0.490	0.534	0.474	0.492	0.539	117-114 $\text{C}-5$ G, G'; $\text{C}-3/\text{C}-5$ H, H'
$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}_{\text{орто}}(2)$	0.774	0.730	0.778	0.744	0.782	0.670	0.618	114-108 $\text{C}-2$ G, G'
C_{Ar}	0.007	—	—	—	—	—	0.024	119-95 $\text{C}-1/\text{C}-3$ структур A, A'
$\text{C}'-1_{\text{угл}}$	0.022	0.027	0.012	0.035	0.069	0.017	0.043	130-92 $\text{C}'-1$ аномерный атом углеводов
$>\text{CH}-\text{O}-(1)$	0.525	0.455	0.207	0.219	0.138	0.182	0.209	94-78 C_α в α -O-4, β - β , $\text{HC}_\alpha-\text{OH}$; C_β в β -O-4

Продолжение таблицы 4.5.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
>CH–O– (2)	0.293	0.317	0.238	0.303	0.089	0.233	0.227	78-65 C _α в β-O-4
–CH ₂ –O– (1)	0.016	0.089	0.033	0.038	0.035	0.038	0.000	74-71 –CH ₂ –O– пинорези- нольные и в структурах –CH ₂ –O–R (R≠H)
–CH ₂ –O– (3)	0.233	0.288	0.111	0.308	0.247	0.124	0.125	61-59 C _γ –ОН в β=O-4
OCH ₃	0.913	0.870	0.819	0.827	0.827	0.839	0.824	56-54 OCH ₃ в Ar–OCH ₃
CH (п.-р., ф.- к.)	0.108	0.069	0.102	0.085	0.079	0.093	0.000	54-50 C _β в β-5, β-β, β-1
C (алкил. насыщ.)	0.625	1.356	1.350	1.499	1.176	1.325	1.699	45-5 CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические
CH ₂ O (н.м.)*	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.598	65-60 резонансные сигналы атомов
C=O (н.м.)*	0.052	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	210-190 углерода примеси
–C(O)H (н.м.)*	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	200-185 низкомолекулярные соединения
F _a	0.643	0.588	0.618	0.585	0.607	0.606	0.598	Степень ароматичности всего препарата, равная $F_a = I_{Ar}/I_{общ}$
f _a	0.656	0.678	0.727	0.700	0.725	0.704	0.736	Степень ароматичности лигнина
k	9.330	10.20	9.712	10.25	9.885	9.900	10.04	$k = 6/f_a$

* Резонансные сигналы низкомолекулярных соединений

На присутствие ароматических колец, замещенных по типу А' указывают резонансные сигналы четвертичных атомов углерода ароматических колец С–3 в подспектре (С+СН₂) с химическими сдвигами (ХС) в диапазоне спектра 114116 м.д., атомов С–5 с ХС ~ 100 м.д. и атомов ОСН₃-групп с ХС ~ 61 м.д. в подспектре (СН + СН₃). Интенсивные резонансные сигналы с ХС ¹³С 151–154 м.д. указывают на наличие большого количества G-звеньев, связанных посредством 4–О–5 связей (С–3,5 атомы этерифицированного кольца). Количество звеньев G с α–С=О и С(О)Н группами, ХС С–4, которых также находятся в диапазоне 151–154 м.д. не превышает 3–4 на 100 АК.

Таблица 4.5.4

Содержание основных функциональных групп, структурных звеньев и связей, приходящихся на 100 ароматических колец усредненной макромолекулы полифенола ($N_x = (q_x \times 6) / f_a \times 100$; q = доля атомов C_x в спектре ^{13}C)

Звено, функциональная группа, связь	N_x						
	<i>ДЛС</i>	1	2	3	4	5	Отн. ошибка
G	83	87	82	83	84	72	4,2
A'	7	0	0	0	0	0	9,5
3,4-диоксифе- нильные кольца	10	13	18	17	16	28	10,0
% замещения положений: C-2	7	16	5	6	19	-	6,4
C-5	20	43	40	43	41	19	6,4
C-6	11	0	0	0	13	-	6,4
ОН _{ФЕН}	20	57	66	52	61	48	7,1
C=O	5-6	5	5	6	12	13	6,2
C(O)H	5-6	0	0	2	3	0	6,5
OCH ₃	91	87	82	83	84	72	4,2
ОН _γ	40	29	21	25	25	10	7,7
Σ CHO (α, β)	82	77	45	23	42	13	6,4
ΣCH ₂ O	42	38	24	37	29	13	6,4
-HC=CH-	11	19	23	24	20	28	6,7
CH(п.р.,ф.к.,β-1)	11	7	10	8	4	6	4,2
ΣC БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ	172	159	124	142	168	123	12,7
C _{AP} -C	46	48	62	65	67	69	6,7
C _{Cap} -O-C	103	91	67	88	99	74	-
C _{AP} -O-C(O)-R	0-5	34	23	28	23	23	-
α,β-O-4	52	45	21	14	18	9	-
C _{AP} -O-CH=CH- Ar	0	0	14	1	0	0	-
4-O-5	26	6	5	23	25	21	-
C _{AP} -O-C	78	51	40	38	43	53	-
$f_a = I^{13}C_{TOTAL} / I^{13}C_{AR}$	0,66	0,68	0,73	0,73	0,70	0,75	4,2

О наличии 3,4-диоксифенильных структур в макромолекуле *ДЛС* свидетельствуют узкие резонансные сигналы с ХС ^{13}C –143 м.д., 145–146

м.д., принадлежащие соответственно С–4 и С–3 атомам этих структур. Боковые цепи в макромолекуле *ДЛС* слабоокислены. Средняя длина цепи составляет 1,72 атома углерода на АК. Количество олефиновых фрагментов $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ ($\text{R} \neq \text{H}$) составляет 11/100 АК. ХС ^{13}C ($-\text{CH}=\text{HC}-$) находятся в диапазоне 126–134 м.д. подспектра ($\text{CH} + \text{CH}_3$).

Степень конденсированности препарата *ДЛС* довольно высока: примерно в каждом втором ароматическом кольце имеется заместитель Ar или Alk (связь $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$). Замещённость звеньев G,G' по положениям С–2,5,6 приведены в табл. 10. Общее количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании простых эфирных арилалкильных и ариларильных связей в *ДЛС* составляет 103/100 АК ($\text{C}_{\text{ар-о-с}}$, табл. 4.5.3). Количество α –О–4 и β –О–4 связей оценили, исходя из содержания атомов углерода в диапазоне 75–94 м.д. (табл. 4.5.3). Количество ариларильных простых эфирных связей рассчитывали следующим образом: $(103 - 52)/2 = 25,5$. Следовательно, общее количество простых эфирных связей в макромолекуле *ДЛС* составляет: $52 + 25,5 = 77,5$.

Химическая структура препаратов полифенола 1-5.

Простые эфирные арилалкильные и ариларильные связи,
фенольные ОН-группы, сложноэфирные связи.

Существует взаимосвязь между скоростью образования новых фенольных ОН-групп в макромолекуле полифенола и степенью перехода полифенола из углеводной матрицы в раствор при различных методах щелочного гидролиза биомассы.

Казалось бы, наиболее надежным параметром для оценки изменения количества эфирных связей в полифеноле должно быть количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в эфирных связях: $N_{\text{C}_{\text{ар-о-с}}} = [(\sum N_{\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}}) - (N_{\text{CH}_3\text{O}}) - (N_{\text{ОНфен}})]$ (табл. 4.5.4). Однако анализ спектров ЯМР ^{13}C препаратов 1-5 показал, что суммарное количество атомов углерода ароматических колец, участвующих в образовании эфирных связей ($\text{C}_{\text{ар-о-с}}$, табл. 4.5.4) незначительно уменьшается по сравнению с макромолекулой

ДЛС. Количество фенольных ОН-групп в препаратах 1-4 увеличилось в 2,6-3,3 раза по сравнению с *ДЛС*, в препарате 5 - в 2,4 раза. Однако, корреляции между увеличением содержания фенольных ОН-групп и степенью расщепления α,β -О-4 связей не наблюдается (табл. 4.5.4). Добавка нового катализатора приводит к самому эффективному расщеплению α,β -О-4 связей, однако количество фенольных ОН-групп в препарате 5 самое низкое, подобное можно отметить и для препарата 3. Следовательно нельзя делать выводы относительно степени расщепления связей α,β -О-4 в полифенолах различных способов щелочной обработки по содержанию фенольных ОН-групп.

Кроме того, при щелочной обработке и полисульфидной в процессе перехода ароматической компоненты углеводной матрицы в раствор образуются винилариловые эфиры $C_{ар}-O-C_{\beta}H=C_{\alpha}H-Ar$. О их наличии свидетельствуют резонансные сигналы $C_{\beta}H$ -атомов в диапазоне 140-144 м.д. подспектра (CH + CH₃). В подспектрах (CH + CH₃) полифенолов, полученных в процессе щелочной обработки с *ДДА* не обнаружено резонансных сигналов винилариловых эфиров. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследований процесса делигнификации с катализаторами антрахинонового типа (к которым и относится *ДДА*).

В ЯМР ¹³C спектрах препаратов 1-5 появляются интенсивные резонансные сигналы сложноэфирных групп, причём их количество в 4,3-6,3 раза превышает таковое в *ДЛС*. Преобладают фрагменты $C_{ар}-O-C(O)-Alk$, Ar , а не $C_{ар}-C(O)-O-Alk$, поскольку в подспектрах (C+CH₂) наблюдается небольшой интенсивности сигнал -O-CH₂- групп в диапазоне 75-71 м.д. Этот факт можно объяснить только высвобождением полифенола со структурой, отличной от структуры *ДЛС* и это так же приводит к увеличению количества $C_{Сар-о-с}$. При увеличении длительности процесса щелочной обработки количество сложноэфирных связей убывает.

Сар-С связи (степень конденсированности препаратов полифенолов).

Степень конденсированности препаратов 1-5 возрастает по сравнению с препаратом *ДЛС* в 1,3-1,5 раза. Анализ XC^{13}C в диапазонах 140-163 м.д., 120-140 м.д. подспектра ($\text{C} + \text{CH}_2$) указывает на появление большого количества G-звеньев, замещенных по положению C-5 (резонансные сигналы с $\text{XC}^{13}\text{C} \sim 142$ м.д., 144 м.д., 147 м.д., соответствующие C-4 и C-3 атомам и сигналы при 125-127 м.д., принадлежащие C-5 атомам). Расчет степени замещенности положений C-2,5,6 G-звеньев, в основу которого взяли количество $\text{CH}_{\text{ар}}$ - фрагментов, показал, что в препаратах 1-4 замещенность положений C-5 увеличивается в 2 раза по сравнению с *ДЛС*, а замещенность положения C-2 возрастает в препарате 1 - в 2 раза, 4 - в 3 раза, а в 5 практически не изменяется.

Степень конденсированности у препаратов 2-5 близки, однако у полифенолов при щелочной обработке в присутствии катализаторов *ДДА* и нового катализатора несколько выше, чем у 1-3.

Это свидетельствует о том, что процессы вторичной конденсации не конкурируют с процессами деполимеризации полифенолов и переходу их из углеводной матрицы в раствор на основной стадии процесса. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с результатами исследования конденсационных превращений мономерных моделей полифенола в присутствии антрахинона (АХ), где показано, что при добавке в варочный раствор катализатора АХ, подавления конденсационных процессов не наблюдалось.

Боковые цепи

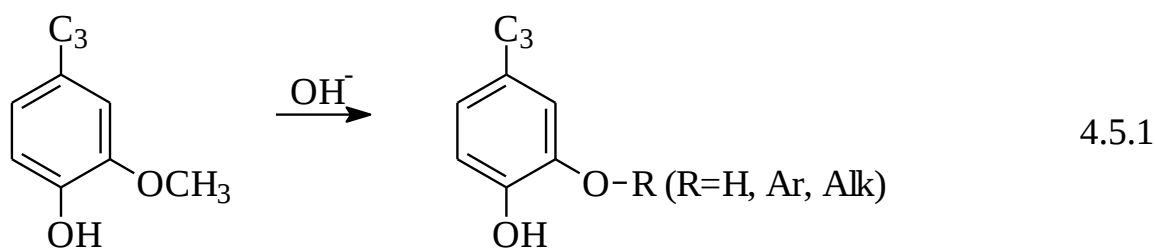
Во всех изученных в работе процессах наблюдалось образование олефиновых фрагментов. Их количество по сравнению с *ДЛС* возрастает ~2-2,5 раза ($\text{XC}^{13}\text{C} - \text{CH} = \text{CH}$ - фрагментов находятся в области 136-122 м.д.; - $\text{O}-\text{CH}=\text{CH}$ - 141-145 м.д. подспектра ($\text{CH}+\text{CH}_3$)).

Особо следует сказать о длине окисленной боковой цепи в выделенных препаратах. В целом сумма атомов углерода боковых цепей, как связанных с атомами кислорода ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{O}$, ΣCHO ,

$\Sigma\text{CH}_2\text{O}$), так и не связанных с ними (CH , CH_2 , CH_3) уменьшается со временем в 1,7-4,8 раза. Наибольшее количество связей С-С боковых цепей разрушается в присутствии нового катализатора (табл. 4.5.4).

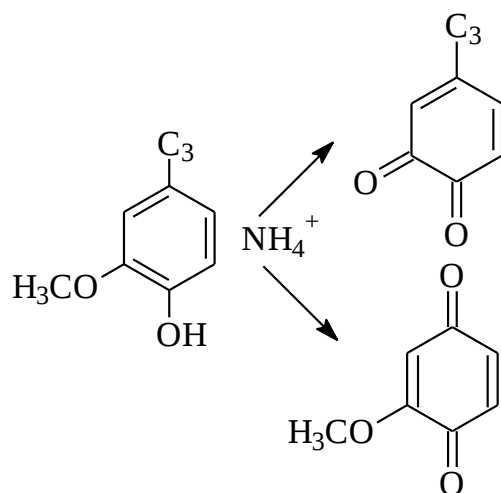
Функциональные группы.

Содержание альдегидных групп в препаратах уменьшается в процессе каталитической деполимеризации. Количество алифатических OH_γ - групп в препаратах 1-5 снижается в 1,6-4 раза по сравнению с ДЛС.



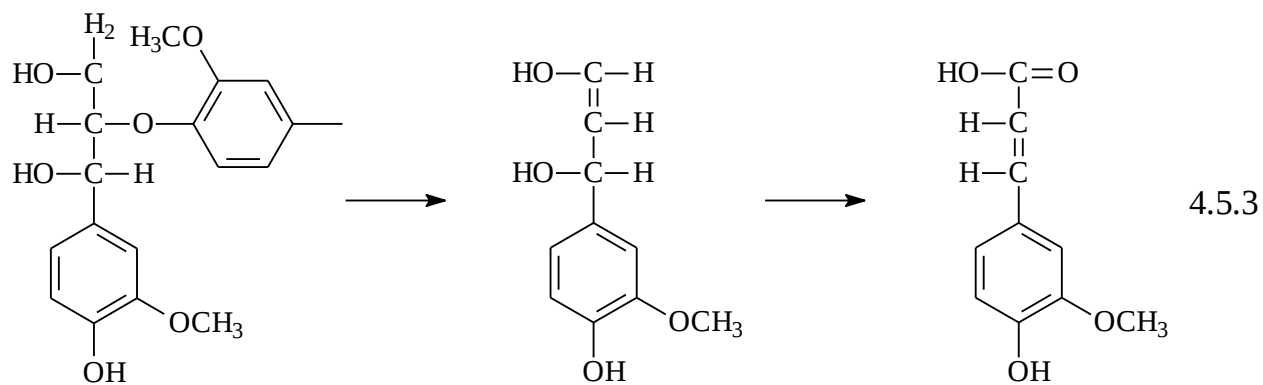
Количество метоксильных групп незначительно уменьшается по сравнению с исходным ДЛС в полифенолах 1-4, за счет удаления структуры А'. Следовательно, деметилирования ароматических колец G,G' – высокомолекулярной составляющей полифенола в опытах 1-4 не происходит. Однако при добавлении нового катализатора наблюдается существенное уменьшение содержания OCH_3 -групп.

Таким образом, в условиях щелочной обработки полифенолы серии 5 в присутствии нового катализатора существенно отличаются по химической структуре от традиционных препаратов природных полифенолов. Они содержат существенно меньшее количество звеньев G, G' и, соответственно, большее количество звеньев типа пирокатехина. Следовательно, более интенсивно протекают реакции деметоксилирования G-звеньев с последующим нуклеофильным замещением по схеме (4.5.1).

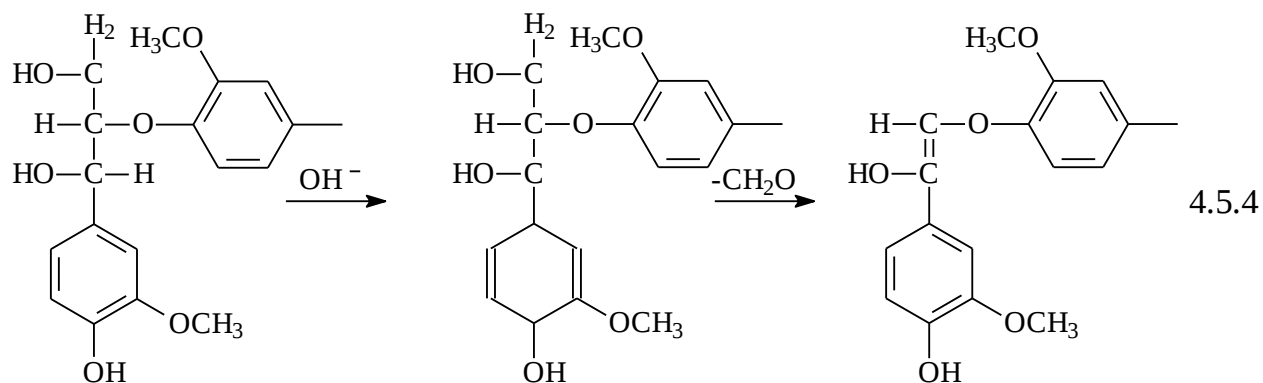


4.5.2

Количество $\text{OH}_{\text{фен}}$ групп в сравнении с исходным ДЛС увеличивается. Исследования путей превращения фенолов в присутствии аминов, показывает, что при действии заряженного аминного фрагмента на оксинафталин образуется оксинафтохинон по схеме (4.5.2). Содержание алифатических OH_{γ} групп уменьшается, содержание кетонных ($\text{C}=\text{O}$) групп увеличивается, что позволяет делать выводы о протекании реакций согласно схемам (4.5.3, 4.5.4).

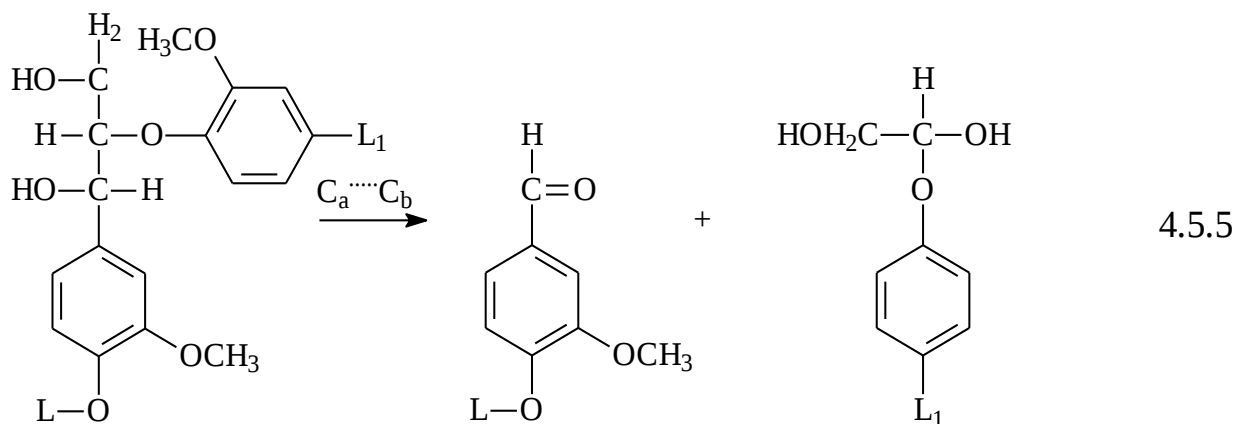


4.5.3

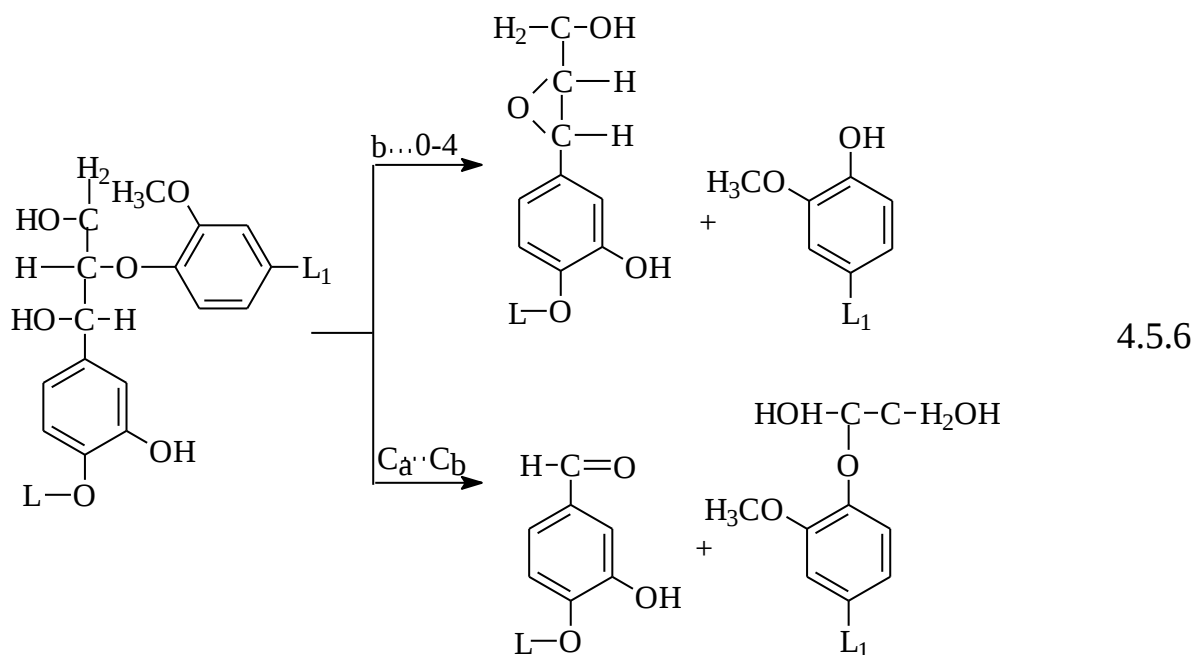


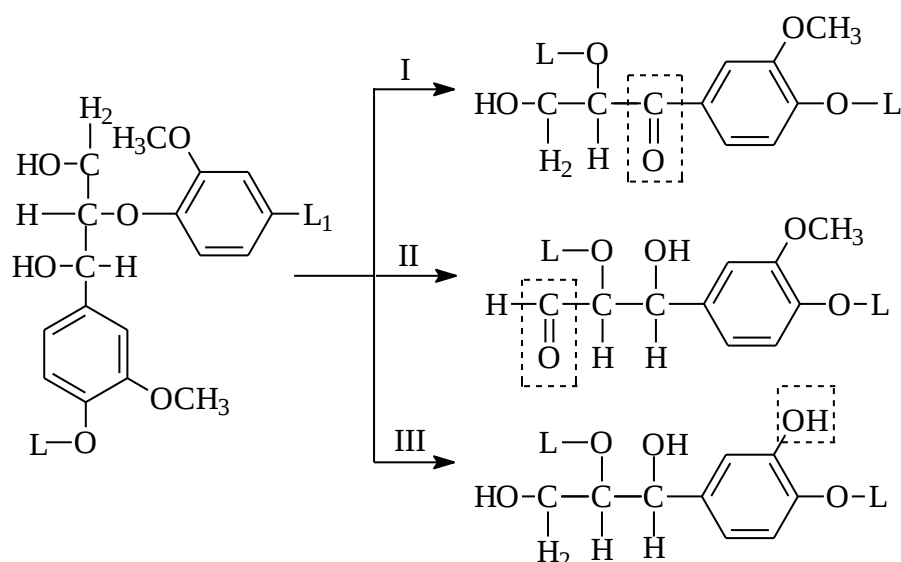
4.5.4

Средняя длина боковых цепей при щелочной обработке с новым катализатором существенно ниже. Это свидетельствует об интенсивной деструкции макромолекулы полифенола по C_α - C_β и C_β - C_γ связей боковых цепей по схемам (4.5.4, 4.5.5).



На схемах (4.5.6, 4.5.7) представлены пути протекания реакций при деструкции природных полифенолов при щелочной каталитической делигнификации по β -O-4 простым эфирным связям и C_α - C_β связям, а также при окислительных превращениях по C_α -связям (I), C_γ -связям (II) и протекания реакции деметоксилирования (III).





4.5.7

Таким образом, анализ химической структуры полифенолов позволяет нам более наглядно на количественном уровне представить вклад реакций деградации макромолекулы, выраженный в отн. % (табл. 4.5.5).

Таблица 4.5.5

Относительное количество связей расщепившихся на основной стадии щелочного гидролиза (%) (по сравнению с ДЛС)

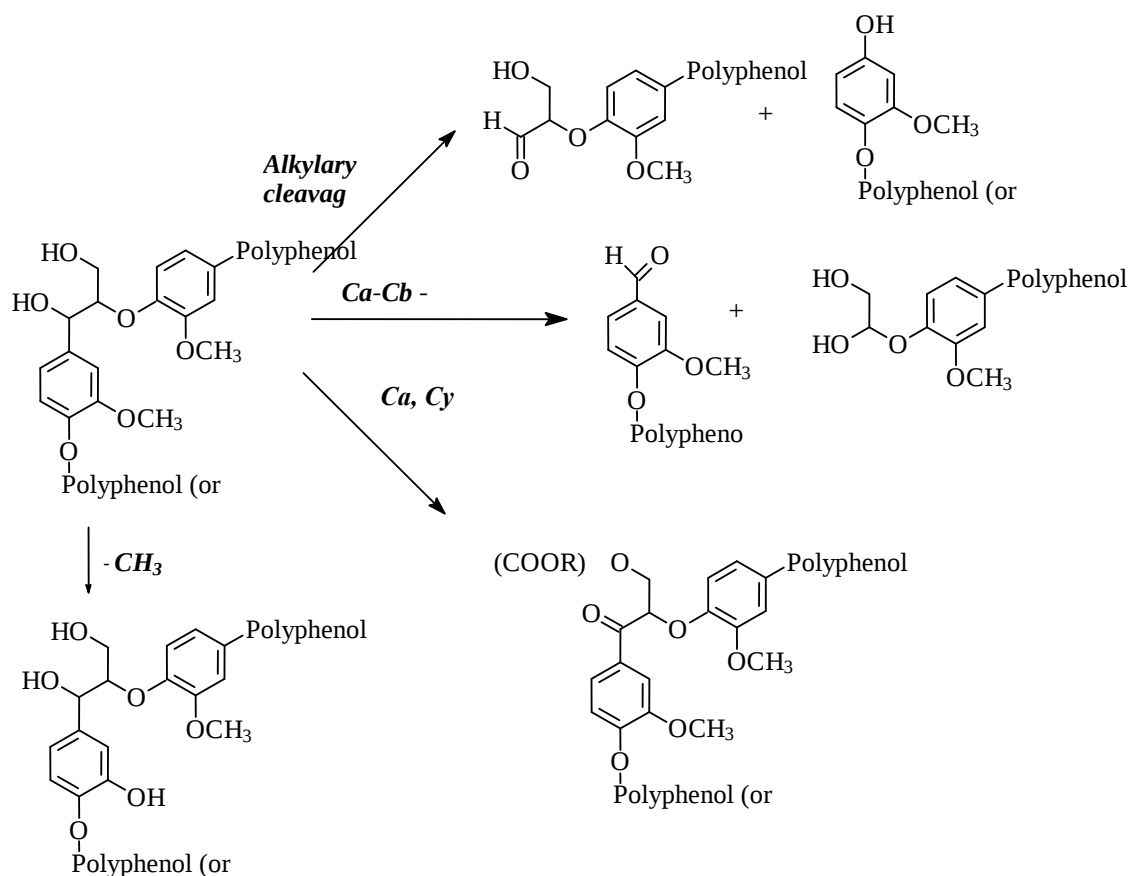
Расщепившиеся связи, %	α -O-4, β -O-4	4-O-5	C_{ap} -O-C(O)-R*	C_β -C $_\gamma$
Щелочной гидролиз	60	77	32	43
Полисульфид	73	6	18	12
ДДА	65	0	32	32
Новый кат	83	19	32	70

* относительно количества сложноэфирных групп в лигнине 1

Анализ химической структуры макромолекул природных полифенолов методом количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C позволил наглядно, на количественном уровне представить вклад каждой реакции, способствующей деполимеризации макромолекулы полифенола. Из этих данных видно, что в случае I и III процесс протекает в результате

активной фрагментации макромолекулы полифенола за счет реакций расщепления алкиларильных простых эфирных и сложноэфирных связей, и -С-С- связей боковых цепей, в случае II - в основном за счёт расщепления α -О-4 и β -О-4 простых эфирных связей и в меньшей степени за счёт расщепления -С-С- боковых цепей и сложноэфирных связей. Новая каталитическая система (IV) способствует более глубокому и эффективному, чем ДДА, расщеплению α -О-4, β -О-4, 4-О-5 связей и С-С связей боковых цепей. Во всех экспериментах образуются олефиновые фрагменты, уменьшается содержание метоксильных групп, однако в способе IV эти процессы выражены наиболее сильно. Показано, что количество фенольных ОН-групп в полифенолах не является показателем степени расщепления α , β -О-4 связей, а реакции вторичной конденсации фрагментов полифенолов перешедших в раствор не составляют конкуренции реакциям деполимеризации на основной стадии процесса.

На основе данных ЯМР анализа предложена следующая схема деструкции полифенолов в присутствии нового катализатора:



ГЛАВА 5

ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ И ЕЁ ОТХОДОВ

5.1 Разработка метода получения высококачественной целлюлозы и оценка эффективности действия нового катализатора в промышленных процессах

Самым многотоннажным продуктом переработки растительной (древесной, лубяной) биомассы является целлюлоза. В настоящей главе представлены результаты лабораторных и опытных полупромышленных испытаний производства целлюлозы.

Катализ варочных процессов реагентами, растворёнными в щёлоче (как и сами эти процессы), согласно известной классификации *Эммануэля и Кнорре (1974 г)*, является гетерофазным гомогенным. Это обусловлено тем, что несмотря на наличие двух или трёх фаз, участвующих в процессе, макромолекула протолигнина полностью окружена раствором, пропитавшим древесную матрицу, в котором исходно равномерно распределены как молекулы (ионы) варочных реагентов, так и катализатора.

Химия фрагментации природных полифенолов биомассы, составляющая сущность варочного процесса при любом способе делигнификации лигноцеллюлозных материалов и катализ реакций, приводящих к этой фрагментации, связаны теснейшим образом.

Несмотря на бурное развитие катализа в последние 30–40 лет, и использование его практически во всех отраслях химической технологии, достижения в области катализа применительно к процессам получения целлюлозы следует признать достаточно скромными. Лишь в 80-х годах прошлого века был предложен первый эффективный катализатор щелочной делигнификации – 9,10-антрахинон, ускоряющий процесс примерно 1,5...4 раза. 9,10-антрахинон и его замещённые остаётся самым эффективным катализатором щелочного гидролиза растительной биомассы и сегодня.

В настоящее время наиболее перспективными считаются гомогенные катализаторы делигнификации растительной биомассы, которые растворяются в щелочной среде, поскольку обладают повышенной эффективностью по сравнению с гетерогенными катализаторами. Наиболее широкое распространение, как отмечалось выше, в зарубежной технологии нашел растворимый антрахинон – ДДА (динатриевая соль 1,4-дигидро-9,10-дигидрокси-антрацен). Тем не менее, с точки зрения охраны окружающей среды ДДА не является безопасным химическим реагентом. По строению он близок к высокотоксичным диоксинам и легко хлорируется в бензольное кольцо. Кроме того, технология получения ДДА очень сложна, что ведёт к высокой стоимости продукта. В данном разделе проведена всесторонняя оценка эффективности новой суперактивной каталитической системы в условиях щелочного гидролиза хвойных и лиственных пород древесины [350–360]. У хвойной древесины процесс делигнификации протекает с наибольшими затруднениями.

Проведены укрупнённые лабораторные и полупромышленные варки различных образцов древесины.

Определён оптимальный расход нового катализатора к массе абсолютно сухой древесины сосны таблица 5.1.1, рисунок 5.1.1. Он составляет 0,5 % масс.

Таблица 5.1.1

Селективность щелочного гидролиза

Показатели	Расход катализатора, % масс.				
	0	0,3	0,5	1,0	2,0
Выход целлюлозы, %	49,8	46,8	45,5	43,8	42,3
Содержание лигнина Класона, %	8,7	4,8	3,6	3,5	3,2
Селективность, отн. ед.	5,7	9,8	12,6	12,5	12,9

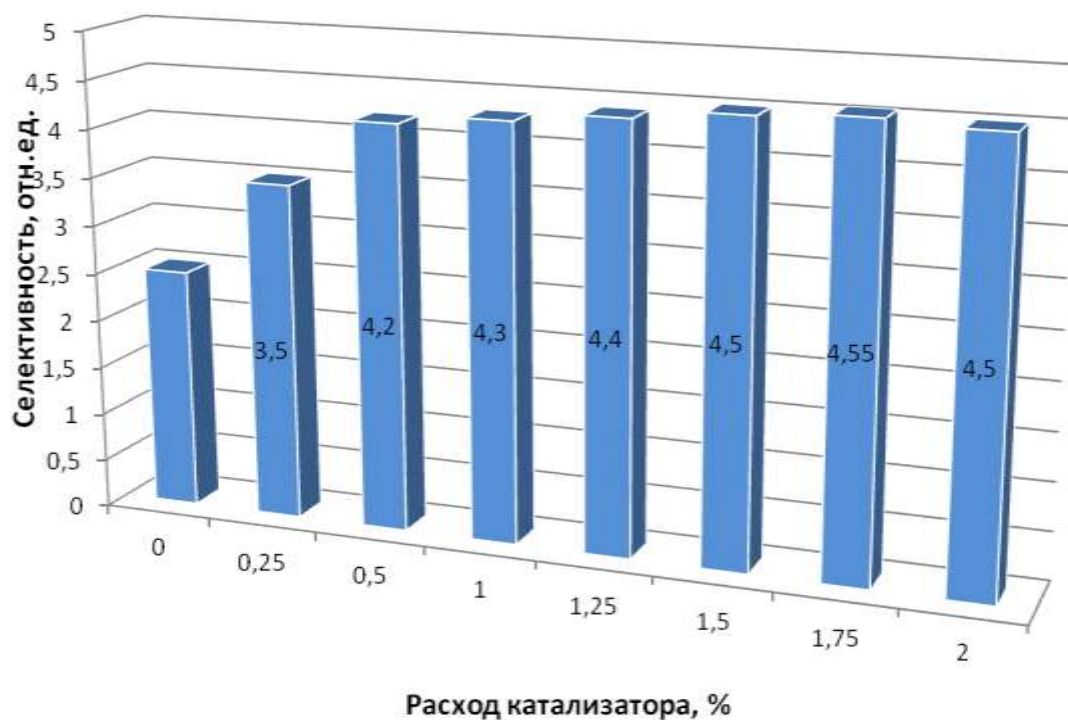


Рис. 5.1.1 Селективность (отношение выхода целлюлозы к её качеству)

процесса щелочного гидролиза древесины лиственницы

Проведена серия сравнительных варок с новым катализатором и его зарубежным аналогом таблица 5.1.2.

Таблица 5.1.2

Сравнительные характеристики процесса
каталитического щелочного гидролиза

Щелочной гидролиз с новым катализатором, 0,5%			Щелочной гидролиз с ДДА, 0,1%		
τ, мин	Выход целлюлозы, %	Жесткость, ед. Каппа	τ, мин	Выход целлюлозы, %	Жесткость, ед. Каппа
90	46,0	56,0	90	45,6	47,1
120	45,0	42,0	120	44,6	36,5
150	42,5	31,5	150	43,6	33,1
180	42,0	30,3	180	42,9	32,7
210	41,6	24,0	210	41,3	27,1

Анализ результатов однозначно показал преимущество отечественного катализатора.

На основании результатов серии экспериментов построена графическая зависимость выхода целлюлозы от количества остаточного лигнина (рис. 5.1.2).

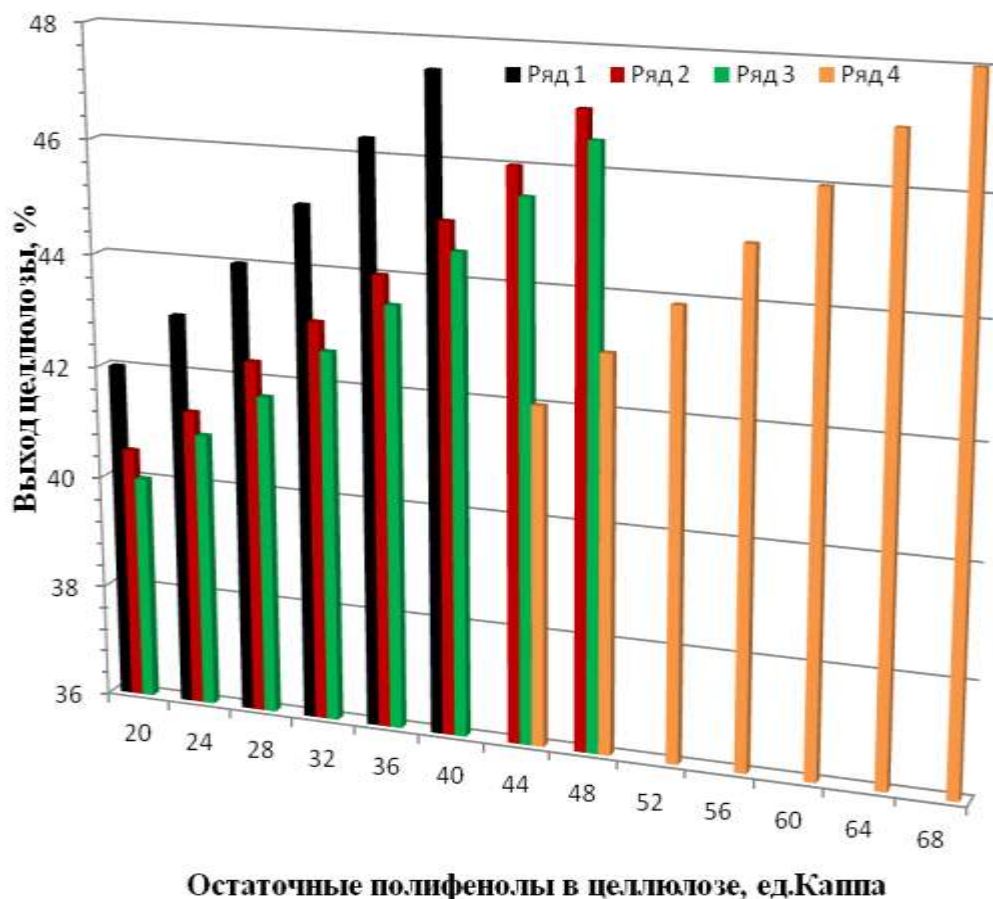


Рис. 5.1.2 Зависимость выхода целлюлозы от содержания остаточного лигнина: Ряд 1–ДДА+новый кат, Ряд 2–новый кат, Ряд 3–ДДА, Ряд 4–без кат

Зависимость показывает, что при одной жёсткости продукта, например 32 ед.Каппа, выход полуфабриката при щелочном гидролизе с новым катализатором увеличивается примерно на 0,3–0,5 %. Для многотоннажного производства это весьма существенное достижение.

Отметим, применение катализаторов варочных процессов позволяет снижать сульфидность исходных зелёных варочных щелоков, что способствует снижению экологической нагрузки в районах влияния ЦБ производств [361–364]. Высокосернистые сульфатные процессы получения

целлюлозы - основные в настоящее время (в мире этим способом производится до 80% целлюлозы) позволяют вырабатывать продукт высокого качества, но при этом образуются в огромном количестве токсичные, канцерогенные и дурнопахнущие вещества (диоксины, метилмеркаптаны (ММ), диметилдисульфиды (ДМДС), диметилсульфиды (ДМС), сероводород и др.), представляющие большую опасность для окружающей среды и человека. В России производится примерно 200 тыс. т целлюлозы в год, а суммарное количество образующихся сернистых соединений на 1 т целлюлозы достигает 5 кг и зависит от уровня сульфидности варочного раствора. При изменении сульфидности варочного щёлока в диапазоне от 20 до 40% выход ММ растёт в 1,2 - 1,5 раза с увеличением сульфидности на каждые 20%. Проблемы утилизации серосодержащих выбросов до настоящего времени не имеют исчерпывающего решения. Применение нового катализатора позволит получать целлюлозу по качеству соответствующую современным требованиям, а также снизить сульфидность варочного раствора, что приведёт к снижению в газовых выбросах ММ на 47%, сероводорода на 75%, ДМС на 9,6%, ДМДС на 69%.

Таким образом, в результате проведённой экспериментальной оценки эффективности действия нового катализатора установлено, что каталитическая система эффективно ускоряет процесс делигнификации при различных способах щелочного гидролиза. По эффективности каталитического действия новый катализатор превосходит известный зарубежный аналог *ДДА*, при этом простота (используются широко известные и дешёвые реагенты для синтеза) и экологическая чистота процесса получения самого катализатора (так как отсутствуют вредные стоки и газовые выбросы в атмосферу) делают его более привлекательным для промышленного использования. Предлагаемый процесс варки целлюлозы, основанный на применении новой суперактивной каталитической системы делигнификации древесного сырья может стать

альтернативой существующим сульфатным процессам получения целлюлозы.

Качественные прочностные показатели целлюлозы

Качественные показатели представлены в таблицах 5.1.3, 5.1.4. Анализ результатов показывает, что целлюлоза, полученная каталитическим методом с новым катализатором превосходит по всем параметрам целлюлозу с зарубежным аналогом ДДА.

Таблица 5.1.3

Качественные характеристики целлюлозы

Способ получения целлюлозы	Остаточный лигнин, ед. Каппа	Разрывная длина, м	Сопротивление		
			продавли- ванию, кПа	излому, ч.дв.пер.	раздира- нию, мН
Натронный	70,0	8400	432	1300	1120
Сульфатный	38,0	11700	640	1600	1100
Новый катализатор 0,5 %	29,0	11500	598	1700	1300
Новый катализатор 1,0 %	18,0	11400	570	1700	1200
ДДА	33,0	11300	609	1500	1055

Таблица 5.1.4

Степень полимеризации целлюлозы

№ п-п	Время варки, мин	Жесткость, ед. Каппа			Степень полимеризации		
		<i>Без кат</i>	<i>Новый катализатор</i>	<i>ДДА</i>	<i>Без кат</i>	<i>Новый катализатор</i>	<i>ДДА</i>
1	90	91,6	68,2	44,6	-	1729	1542
2	150	69,8	33,0	31,5	980	1585	1320
3	210	48,8	24,0	28,6	-	1513	1289

Целлюлоза, получаемая промышленным методом с новым катализатором по своим качественным и количественным характеристикам соответствует мировым стандартам и может быть использована для

дальнейшей переработки не только в бумажные изделия, но и в ценные продукты двойного назначения.

5.2 Нитраты целлюлозы и пороха на основе древесной нитроцеллюлозы

Одна из приоритетных задач отечественной оборонной промышленности - развитие артиллерийского вооружения. Эффективность боевого применения артиллерии зависит от эффективности действия артиллерийских выстрелов, составной частью которых являются метательные заряды, изготавливаемые из нитроцеллюлозных порохов [103, 111, 113].

Для производства нитратов целлюлозы (НЦ), являющихся полимерной основой пироксилиновых и баллиститных порохов для артиллерийских, танковых, морских, авиационных систем и систем ближнего боя, в качестве сырья обычно используется хлопковая и древесная (рулонная бумага) целлюлозы. Качество целлюлозного сырья во многом определяет технологические, физико-механические и химические свойства изготавливаемых порохов.

Наиболее высококачественные НЦ для нужд оборонной промышленности изготавливали из ХЦ. Однако отечественная ХЦ из-за отсутствия сырья - линта - в настоящее время не производится, так как до недавнего времени хлопковый линт поставляли более 100 хлопковых заводов Узбекистана и Таджикистана. Российская Федерация собственных источников хлопкового сырья, за исключением небольшого количества линта, получаемого в южных районах Астраханской обл., не имеет, и в связи с этим в последние десятилетия имеет место зависимость России от поставок этого важного стратегического сырья из стран ближнего Зарубежья. Поэтому перед Министерством обороны стоит стратегическая задача – ликвидация зависимости Российской Федерации от поставок импортного хлопкового сырья для производства порохов. Для сырьевого обеспечения пороховых производств необходимо разрабатывать наукоёмкие технологии, которые в качестве источника целлюлозы в

первую очередь рассматривают отечественное традиционное сырьё – хвойную, лиственную древесину и однолетние растения (лубяные культуры). Именно **комплексное использование всех видов отечественного возобновляемого сырья** позволит оборонной промышленности выпускать всю номенклатуру продукции специального назначения и существенно снизить её себестоимость.

Для сырьевого обеспечения пороховых производств необходимы развитие промышленной базы на основе отечественных источников сырья и освоение целлюлозы новых видов, пригодных для производства различных продуктов, в том числе двойного назначения.

Физико-химические и энергетические характеристики нитратов целлюлозы на основе различных видов сырья [365–370].

Нитроцеллюлоза – сокращённый технический термин, характеризующий сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты. НЦ образуется при обработке целлюлозных материалов смесью азотной и серной кислот. В общем виде реакция образования НЦ представлена уравнением:



Для получения стойкого и качественного продукта производится очистка НЦ от кислот и других примесей путем стабилизации ее в кислой, щелочной и нейтральной средах. НЦ является высокомолекулярным взрывчатым веществом с линейной структурой макромолекул. Длина макромолекулы зависит от степени полимеризации элементарного звена и составляет $5 \cdot 10^3 \dots 5 \cdot 10^4$ А. Молекулярная масса НЦ составляет 250000...500000. Макромолекулярное состояние НЦ наблюдается в разбавленных растворах, в твердом же состоянии макромолекулы НЦ объединяются в ассоциаты, фибриллы и волокна.

Классификация нитроцеллюлоз [370]

1. *Колоксилин*. Содержание азота 11,5–12,0% (178–191,5 мл NO на 1 г). Полностью растворяется в смесях спирта и эфира и в ацетоне.

Применяется для приготовления лаков, целлюлоида, пленок, нитроглицериновых порохов и т.д.

2. *Пироксилин №2*. Содержание азота 12,05–12,4% (192–199 мл NO на 1 г). Растворяется в смеси спирта и эфира не менее 90%, полностью растворяется в ацетоне. Применяется в смеси с пироксилином №1 для приготовления пироксилиновых порохов.

3. *Пироколлодий*. Открытый Д.И. Менделеевым. Содержание азота $12,6 \pm 0,1\%$ (200–203 мл NO на 1 г). Растворяется в смеси спирта и эфира не менее 95%. Полностью растворяется в ацетоне. В Америке широко применяется взамен смесевой нитроцеллюлозы (т.е смеси пироксилина №1 и пироксилина №2) для приготовления пироксилиновых порохов.

4. *Пироксилин №1*. Содержание азота 13,0–13,5% (207,5–215 мл NO на 1 г). Растворяется в смеси спирта и эфира на 5–10%. Полностью растворяется в ацетоне. Применяется в смеси с пироксилином №2 для приготовления пироксилиновых порохов.

По агрегатному состоянию НЦ является твердым веществом и не может быть жидким или газообразным ввиду того, что ее возможная температура плавления выше температуры разложения.

По фазовому состоянию НЦ относится к аморфным веществам, так как ее макромолекулы расположены преимущественно хаотично и лишь часть из них находится в ориентированном состоянии.

По физическому состоянию НЦ относится к стеклообразным системам с очень слабыми упруго-эластическими свойствами. При комнатной температуре в НЦ не происходит движения макромолекул и имеет место лишь ограниченное движение звеньев цепи. Это объясняется сильным взаимодействием макромолекул между собой и наличием между ними прочных связей. Вследствие этого НЦ во всем интервале температур, вплоть до своего разложения, не обладает пластичностью и не может перерабатываться в порошок без применения растворителей.

Растворы НЦ по агрегатному состоянию могут быть твердыми и жидкими в зависимости от их состава и начальной температуры, а по фазовому состоянию они являются аморфно-кристаллическими.

По физическому состоянию растворы НЦ могут быть стеклообразными, высокоэластическими и вязкотекучими системами в зависимости от их состава, температуры и давления. НЦ является неоднородным веществом и характеризуется физической и химической полидисперсностью.

В промышленности получают технические виды НЦ, которые различаются между собой по содержанию азота, растворимости и вязкости.

Содержание азота в НЦ выражается либо в процентах, либо в количестве окиси азота на 1 г (NO (мл)/г):

$$X = 14 \cdot n \cdot 100 / M = 14 \cdot n \cdot 100 / (162 + 45 n),$$

где X - содержание азота N, %;

n - степень нитрации (количество нитратных групп в одном звене);

M - молекулярная масса элементарного звена НЦ;

14 - атомная масса азота;

162 - молекулярная масса элементарного звена НЦ;

45 - коэффициент увеличения молекулярной массы элементарного звена целлюлозы за счет замены одной гидроксильной группы на нитратную.

Для экспериментального определения содержания азота в НЦ используется достаточно точный газообъемный метод, который основан на переводе азота из НЦ в окись азота и определении объема выделившихся газов NO на пятиколонном нитрометре [11].

Для определения содержания азота используются формулы

$V = 15,95 \cdot X$ (NO мл/г) или $X = 0,0006256 \cdot 100 \cdot V$, где X - содержание азота, %;

0,0006256 - масса азота (в граммах), содержащаяся в 1 мл NO при 760 мм рт. ст. и $T = 0^\circ\text{C}$; V - содержание азота, NO мл/г.

Применяют также метод определения содержания азота по теплоте взрывчатого превращения (калорийности) с последующим расчетом содержания азота (в процентах или мл/г). Калорийность $Q_{p(ж)}$ – количество тепла, ккал/кг (кДж/кг), выделяющегося при сгорании 1кг НЦ в вакууме при отсутствии кислорода, или в среде инертного газа при постоянном объеме и охлаждении продуктов сгорания до 18...40°C в жидком состоянии. Калорийность $Q_{p(ж)}$ НЦ достаточно точно увязывается с содержанием азота с помощью следующих аналитических уравнений:

$$N = 0,0077 Q_{p(ж)} + 5,15\%, \quad N = 0,123 Q_{p(ж)} + 82,3 \text{ NO мл/г}$$

Если известно содержание окиси азота, можно определить теплоту взрывчатого превращения НЦ (ккал/кг):

$$Q_{p(ж)} = \frac{NO(\text{мл}) - 82,3}{0,123}$$

Рядом авторов для определения теплоты взрывчатого разложения предложена следующая формула:

$$Q_{p(ж)} = 100 \beta = 100 (1,3 N(\%) - 6,7).$$

Для изготовления порохов и топлив баллиститного типа используется НЦ с содержанием азота 11,8...12,1%. Это есть, по существу, коллоксилин. До настоящего времени при изготовлении коллоксилина для баллиститных составов использовалась хлопковая целлюлоза, а основные технические требования, предъявляемые к коллоксилину, изложены в отраслевом стандарте ОСТ 84-2440-90 «Коллоксилин марки «Н».

В условиях отсутствия в Российской Федерации хлопка возникла задача - исследовать коллоксилин, полученный на основе древесного сырья, и оценить основные его свойства в соответствии с требованиями отраслевого стандарта.

Одним из перспективных методов получения целлюлозы может стать метод облагораживания сульфатной целлюлозы до заданных параметров с помощью активирующих реагентов, в частности нового синтезированного катализатора варки древесины. Структура и химический состав самого

катализатора позволяют с помощью специальных обработок довести сульфатную целлюлозу до заданных параметров. Глубокий анализ как отечественного, так и зарубежного опыта, а также проведённые экспериментальные работы, анализ физико-химических и механических показателей позволяют предполагать, что получаемая целлюлоза обеспечит возможность получения нитратов целлюлозы, не уступающих по качеству эталонным и соответствующую техническим условиям (таблицы 5.2.1 – 5.2.4).

Таблица 5.2.1

Характеристики древесной Ц по ТУ и предлагаемому методу

Порода древесины	Содержание компонентов в целлюлозе, %				
	α -целлюлоза	Лигнин	Смолы	Зола	Пентозаны
Хвойная (ТУ)	98	Следы	0,2	0,3	1,5
Хвойная (сульфатная с катализатором)	96 – 98	следы	0,2	0,1 – 0,3	1,5

Таблица 5.2.2

Физико-химические характеристики различных типов целлюлозосодержащего сырья

Наименование Показателей	Хлопковая целлюлоза		Древесная целлюлоза в виде «папки»
	ХЦ-25 ГОСТ 595	ХЦ-8	
Массовая доля α -целлюлозы, %	96...99,9	89...92	–
Массовая доля растворимых веществ в щелочи, %	–	–	–
Динамическая вязкость, мПа·с	25	8,3	13..26
Засоренность, %	–	–	6...10
Массовая доля золы, %	0,1...0,3	0,15	0,1...0,3
Зрелость, %	–	–	–
Массовая доля пыли, %	2,0	–	–
Массовая доля лигнина, %	–	–	0,3...0,4
Смачиваемость, г	145	147,3	–

Таблица 5.2.3

Сравнительные характеристики целлюлоз, получены из различных
целлюлозосодержащих материалов

Характеристики	Марки целлюлоз		
	Хлопковая целлюлоза	Рулонная бумага	Льняная целлюлоза
Массовая доля α - целлюлозы, %	97,5...98,5	92...94	88...95
Смачиваемость, г	140...150	—	100...140
Впитываемость, мм	—	50...70	—
Массовая доля, %: зола,	0,1...0,2	0,2...0,3	0,1...0,2
жировых и вискозообразующих веществ	—	0,2...0,3	0,1...0,2
Лигнина	—	—	0,1
Динамическая вязкость, Мпа	15...70	30...70	15...25
Молекулярная масса	400...500	150...220	500...700
Степень полимеризации	2500...3500	1000...1400	3300...4300

Таблица 5.2.4

Результаты входного контроля опытных образцов древесного коллоксилина
на соответствие ОСТ В 84-2440-90

Характеристики	Результаты анализа	Требования ОСТ В 84-2440-90
Объемная концентрация окиси азота, мл/г	187	189,0 ... 194,5
Вязкость условная, °Э	2,6	1,9 ... 3,0
Растворимость в этаноле, %	8,0	Не более 10
Химическая стойкость, мл/г	2,3	Не более 2,5
Щелочность, %	0,19	Не более 0,2

Продолжение таблицы 5.2.4

Массовая доля золы, %	0,46	Не более 0,5
Степень измельчения по методу просеивания (остаток на сите), %		
063	соответствует	Не более 0,2
016	соответствует	2 ... 7
Массовая доля влаги, %	38,4	Не менее 25
Засорение посторонними примесями	соответствует	Не допускается

В последние годы в качестве сырьевых источников для производства целлюлозы вполне обоснованно рассматриваются отечественные ресурсы возобновляемого растительного сырья. Появляется возможность, с учётом полученных новых сведений по особенностям анатомического строения, химического состава и физико-химических свойств целлюлозы и её спутников создания новых технологий получения целлюлозы. Проведённые комплексные исследования показали практическую возможность использования НЦ на основе отечественного сырья в качестве основного компонента порохов. Новые отечественные технологии получения целлюлозы позволят в кратчайшие сроки уменьшить зависимость России от импортных поставок и, в конечном счёте, повысить обороноспособность страны.

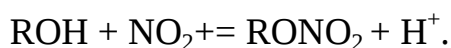
5.3 Методы глубокой утилизации отходов нитроцеллюлозного производства

В настоящее время существует проблема утилизации отходов нитроцеллюлозы. России в настоящее время в технологических водоемах аккумулированы сотни тысяч тонн нитроцеллюлозы (НЦ).

Нитраты целлюлозы находят широкое применение в производстве порохов, фильтрующих материалов, лаков, красок, искусственных кож, целлулоида, в фармацевтике [170]. Объем производства НЦ в гражданских отраслях достигает 70000 тонн в год. Нитраты целлюлозы получают обработкой целлюлозы серно-азотной кислотной смесью. В общем виде схему реакции можно представить следующим образом:



Реакция протекает по схеме:



Образование катиона нитрония описывается уравнением:



Максимальное содержание азота НЦ 14,1% масс. Ди- и тринитраты целлюлозы с содержанием азота свыше 10 % являются взрывоопасными. На практике применяется нитроцеллюлоза с массовым содержанием азота 13,0-13,5%. При производстве нитроцеллюлозы образуется большое количество сточных вод, содержащих НЦ, которые накапливаются в прудах-отстойниках (прудках) в виде донных отложений. НЦ попадая в водоемы в условиях средней климатической полосы России, в естественных условиях микроорганизмами и грибами разлагается крайне медленно. Только Тамбовская область имеет накопленный экологический ущерб в виде отходов производства нитроцеллюлозы в отстойниках-накопителях в количестве 198 т. В больших объёмах отходы НЦ приравниваются к веществам с выраженным мутагенным действием.

Разработан эффективный биологический метод обезвреживания застарелых осадков (шламов) нейтрализованных сточных вод производства

НЦ – полевое компостирование, в котором органический субстрат подвергается анаэробной биodeградации в условиях повышенной температуры и влажности. Конечный продукт – ценное органическое удобрение компост. «Компост» используется для внутренних нужд предприятия (рекультивация земель) и не поступает на рынок для свободной продажи. Проведение процесса предусматривается мобильными и передвижными установками.



Технология не требует затрат на капитальное строительство и закупку сложного технологического оборудования. Технология основана на передовых разработках (содержит «ноу-хау»).

Основные технологические стадии: оптимизация значения рН и влажности НЦ;

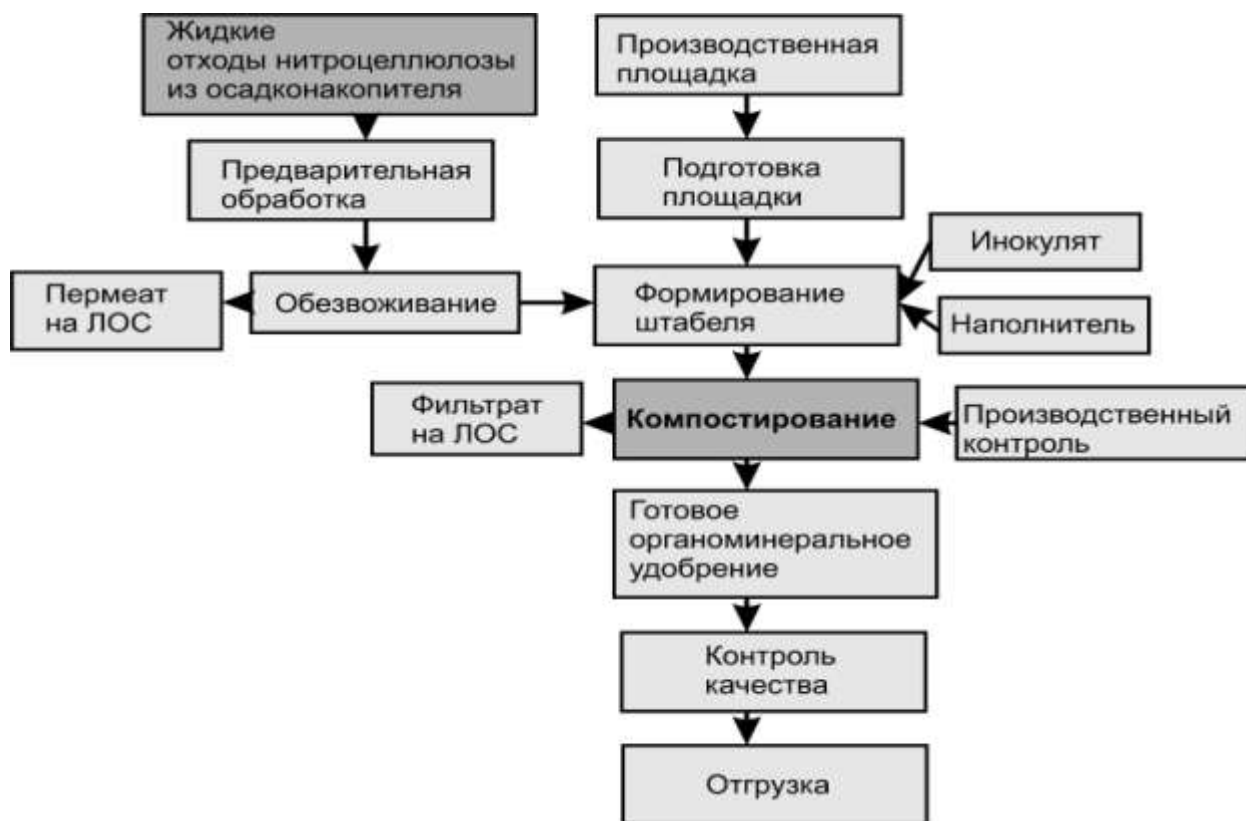
Интенсивное перемешивание массы НЦ проводится в объеме пруда-отстойника с целью его гомогенизации, равномерного распределения концентрации НЦ по всему водоему и выводу из анаэробного режима придонных отложений. Перемешивание проводится специализированным оборудованием. Регулярно, проводится измерение *pH* среды и принимается решение о целесообразности внесения извести. Технологическая операция повторяется многократно до момента достижения уровня *pH* 7–8.

- приготовление компоста: соотношение НЦ, наполнителя и вспомогательного материала 1:0,5:05. В качестве вспомогательного материала используются бытовой мусор, опилки, отходы растениеводства, нечистоты и т.п. Наполнитель: навоз, влажный торф. За счёт внесения вспомогательного материала, происходит «разбавление» концентраций тяжёлых металлов, веществ регламентированных санитарно-эпидемиологическим инструкциями в случае их высокого содержания в исходном органическом сырье, что расширяет возможности использования готовых компостов.

- внесение специализированных энзимных препаратов «ноу-хау» с дальнейшим проведением компостирования в вегетационный период с апреля по ноябрь. Длительность процесса от двух недель до 8–9 месяцев.

Цель переработки – быстрое разложение остаточного количества нитроцеллюлозы до безопасных следовых концентраций на уровне не более 5% по сухому веществу, и доведение влажности продукта до значений, не превышающих 50 %. Контроль готовой партии «компоста» осуществляется по группе показателей: кислотность pH , массовая доля общего азота ($NO_3 + NH_4$), массовая доля фосфора (P_2O_5), массовая доля калия (K_2O), валовое содержание тяжелых металлов (свинец, ртуть, кадмий, медь, цинк, никель, мышьяк), микробиологические и паразитологические показатели (бактерии группы кишечной палочки, энтерококки, патогенные микроорганизмы), влажность, содержание органических веществ, остаточное содержание нитроцеллюлозы.

Принципиальная технологическая схема компостирования:



5.4 Разработка метода получения нитролигнинов и продуктов тонкого органического синтеза

Химическая переработка биомассы сопровождается появлением большого количества отходов, одним из основных компонентов которых является лигнин (природный полифенол) [129]. Лигносодержащие отходы на предприятиях химико-лесного комплекса не находят рационального применения и утилизируются либо путём сжигания, либо вывозятся в отвалы. Однако лигнин целесообразно рассматривать в качестве сырья для получения ценных химических продуктов, синтез которых из нефти достаточно сложен. К таким продуктам относятся ароматические оксиальдегиды - ванилин и сиреневый альдегид. Получение ароматических альдегидов – один из немногих примеров рационального природопользования [371, 372].

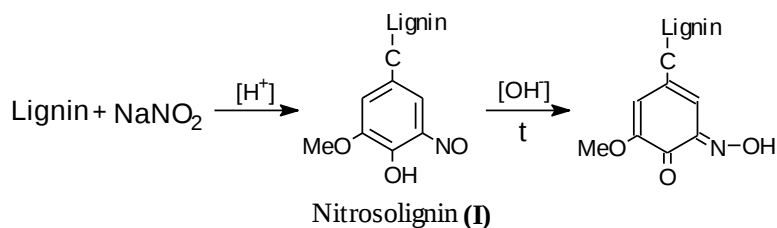
Для создания экологически сбалансированной технологии комплексной переработки растительных полимеров в целлюлозу и химические продукты целесообразно осуществить интеграцию процессов каталитической делигнификации с малой сульфидностью варочного раствора и селективного окисления лигнинной составляющей биомассы в ароматические альдегиды. В настоящее время доля лиственной древесины, перерабатываемой в ЦБП России, составляет около 9,0 млн. м³. Она перерабатывается преимущественно щелочным сульфатным способом в целлюлозу для производства бумаг и химической переработки. Высокие объёмы производства (примерно 250 тыс.т целлюлозы в год) позволяют рассматривать черные сульфатные щелока как масштабный сырьевой источник получения ароматических альдегидов (общий ресурс может составить 1400 т альдегидов в год). В настоящее время доминирующее развитие получили способы окисления лигнина кислородом воздуха, как наиболее экологически безопасные в сравнении с процессом щелочного окисления лигнина нитробензолом. Последний процесс так и не нашёл своего промышленного воплощения именно из-за токсичности окислителя -

нитробензола. Нитробензол является самым селективным окислителем лигнина и потому даёт максимально возможный выход ароматических альдегидов [373]. Кислород в отношении лигнина является менее селективным окислителем. Замена нитробензола на кислород приводит к резкому (в 2–3 раза) снижению выхода альдегидов при окислении лигнина. Поэтому применение кислорода как окислителя обязательно сопряжено с использованием катализаторов. Наибольшую эффективность в процессах окисления лигнина до альдегидов показала медь и её соли. Но при использовании солей меди в рекомендуемых концентрациях возникают проблемы с её регенерацией. Высокий выход ароматических альдегидов достигается окислением лигнинов молекулярным кислородом в присутствии активаторов окисления. В качестве активаторов использовали нитро- и нитрозопроизводные лигнина в комплексе с катализаторами делигнификации. Наибольшее развитие в направлении повышения выхода альдегидов при окислении лигнина кислородом имеет применение катализаторов. Наиболее известны и перспективны среди гомогенных катализаторов АХ, о-фенантролин. Предложен новый метод окисления лигнина кислородом воздуха в присутствии активаторов окисления нового синтезированного катализатора. Экспериментально показано, что предлагаемый вариант позволяет сочетать экологическую чистоту процесса окисления, присущую окислению кислородом, и высокий выход альдегидов, присущий способу щелочной деструкции лигнинов нитробензолом.

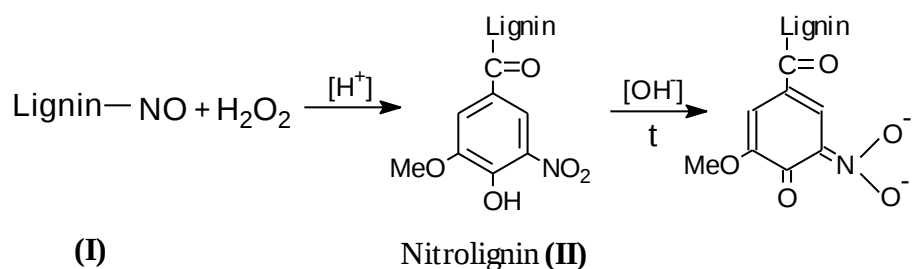
Исследования [Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей, М: Химия, 1984; Гоготов А.Ф. О применении производных лигнина... ЖПХ, 2000, вып. 73] синтезированных препаратов модифицированных лигнинов методом спектроскопии в УФ- и видимой области спектра показали, что полученные производные лигнинов обладают способностью к таутомерным превращениям и в щелочной среде азотсодержащие

фрагменты потенциальных окислителей выступают в хиноидной форме по схемам [374]:

а) нитрозолигнин



б) нитролигнин



По аналогии с более широкоизвестными азопроизводными лигнина нитрозолигнин обладает самым коротковолновым максимумом поглощения в щелочной среде – при 430 нм, нитролигнин – 440 нм, а азолигнин – при 490-500 нм, хотя в кислой среде все три производных имеют максимум поглощения в области 360-370 нм.

Дальнейший прогресс в целенаправленной переработке лигнина видится во всё большем применении катализаторов и поиску окислительных систем, проявляющих синергетический характер. Явление синергизма в теории катализа объясняется тем, что компоненты системы, проявляющих синергизм, действуют по разным механизмам, т.е. действие одного компонента не перекрывается действием другого.

В таблице 5.4.1 сопоставлены данные по выходу ароматических альдегидов в различных процессах окисления лигнинов.

Таблица 5.4.1

Выход ароматических альдегидов
в различных процессах окисления лигнинов

Сырьё	Окислительная система	Выход АА, %
Лигносульфонаты	нитробензол (НБ)	23,8
	НБ + 2% кат	27,0
	НБ + 3% кат	28,9
	НБ + 3,5% кат	29,2
Сульфатный лиственный лигнин	НБ	5,6
	НБ + 3% кат	7,8
Древесина сосны	НБ	19,7
	НБ + 3% кат	26,7
Древесина осины	НБ	41,6
	НБ + 3% кат	49,8
Древесина берёзы	НБ	51,0
	Нитролигнин из сульфатного лигнина + O ₂ (1,0 МПа)	25,1
	Нитролигнин из сульфатного лигнина + O ₂ (1,0 МПа) + кат	54,8
Лигносульфонаты	Азолигнин 3,0	18,7
	Азолигнин 1,0 + 0,5% кат	13,8
	Азолигнин 3,0 + 0,3% кат	20,4
	Азолигнин 3,0 + 0,5% кат	21,1
	Азолигнин 3,0 + 1,0% кат	21,9
	Азолигнин 3,0 + 2,5% кат	22,3
Древесина пихты	Азолигнин 3,0 + 0,5% кат	13,7
	Азолигнин 3,0 + 2,0% кат	15,9

Таким образом, экспериментально доказано, что совместное применение в качестве окислителя азотсодержащего производного лигнина и катализатора окисления лигнина (комбинированное окисление) приводит к повышению селективности процесса и выход АА, в частности ванилина, возрастает до 15%. Подтверждено, что различные химические добавки, проявляющие свойства катализаторов делигнификации, обнаруживают свою каталитическую активность и в процессах селективного окислительного расщепления лигнинов до ароматических альдегидов. Ряд известных катализаторов окисления лигнина может быть дополнен новым отечественным катализатором. Каталитический эффект в реакции окисления объясняется присутствием в катализаторе стабильного полисульфида.

Кроме того, лигнинсодержащие отходы можно нитровать для получения нитролигнинов – компонентов буровых растворов, моторных топлив.

5.5 Получение альтернативных топлив из возобновляемых источников сырья и энергии

Биотопливо (биогенное топливо) – жидкое, газообразное и твёрдое искусственное топливо, получаемое в результате переработки биомассы. Несомненно, что самым мощным источником углеродов являются целлюлозные материалы. Так, древесина содержит целлюлозу (полимер глюкозы), гемицеллюлозу (смешанные гексозы и пентозы) и ксилан (полимер ксилозы), которые в процессе конверсии превращаются в различные биотоплива [375, 376].

В настоящее время около 90% первичной энергии производится из ископаемых источников энергии: на долю нефти приходится около 40% потребляемой энергии, угля примерно 30%, природного газа около 25%.

Наиболее перспективными видами альтернативных топлив считаются топлива, вырабатываемые теми или иными процессами из возобновляемых источников сырья и энергии - биомассы. В процессе фотосинтеза ежегодно образуется 200 млрд. т биомассы, а ежегодный прирост древесины

составляет 12 млрд. м³, что значительно превышает мировую добычу всех ископаемых органических топлив. Поглощая углекислоту (то есть парниковый газ – самый масштабный загрязнитель атмосферы), растения превращают её в потенциально полезные продукты – в сырьё для производства компонентов моторных топлив, полимеров, органических кислот и ряда других химикалиев. Биомасса – в основе новой парадигмы органической . Департамент энергии США недавно определил 10 самых востребованных продуктов, которые промышленность будет производить из биомассы: этанол, углеводороды (компоненты моторных топлив), органические кислоты и ароматические оксиальдегиды. США ставит задачу к 2022 г. заменить половину дизельного топлива, производимого из нефти, на биодизель. Та страна, которая первая осуществит переход на альтернативные источники сырья и энергии будет иметь решающие экономические и военные преимущества.

На рисунке 5.5.1 представлена одна из возможных схем переработки биомассы в топлива и другие ценные химические химикалии. В таблице 5.5.1 показаны возможные варианты замены ископаемых топлив из биомассы и в частности из углеводной её части.

В настоящее время более 20 стран производят жидкое биотопливо из различного растительного сырья. Среди этих биотоплив наиболее целесообразными для РФ являются растительные масла, биоэтанол, биометанол. Только в США допустимым является содержание этанола 92,1% в смеси с водой и денатурирующими присадками. В других странах этанол для автотранспорта должен быть безводным, т.е абсолютным спиртом после ректификации водного раствора.

Для РФ наиболее приемлемым способом, технологией получения биотоплива, по нашему мнению, является биохимический с получением спиртов. В качестве сырья в нашем случае выступает лигноцеллюлозное сырьё.

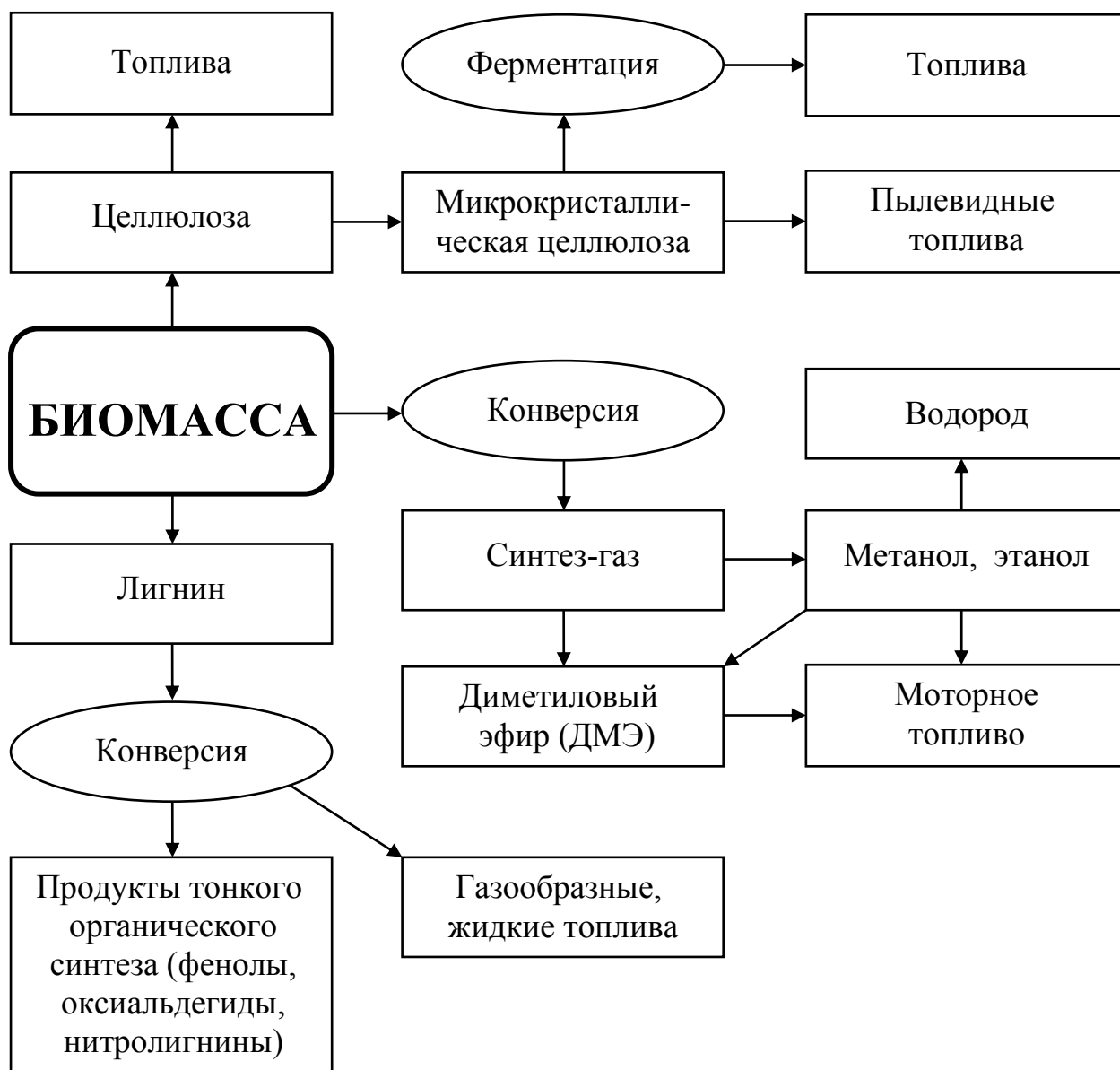


Рис. 5.5.1 Переработка биомассы в различные источники топлива и энергии

Основные преимущества биохимического метода получения этанола из лигноцеллюлозного сырья:

- Техническая реализация данного процесса проста.
- Сырьё – биомасса (лигноцеллюлозное сырьё), постоянно возобновляемая в природе.

Технология получения биотоплива из биогаза требует более сложного аппаратного оформления, несовершенство технологий, и более жёсткие требования к исходному сырью. Но зато решает сразу четыре проблемы: экологическую, агрохимическую (производство удобрений), энергетическую и экономическую. Одним из компонентов сырья для получения биогаза

могут служить отходы ЦБК, а также отходы пороховых производств – нитроцеллюлоза из шламонакопителей.

Таблица 5.5.1

Возможная замена горючих ископаемых топливом из биомассы
[Чулков П.В. Моторные топлива: ресурсы, качество, заменители]

БИОМАССА	Общие процессы	Технологические процессы	Основные продукты	Заменители ископаемого топлива
	Биоконверсия	Спиртовая ферментация	Этиловый спирт	Бензин, добавки к дизельному топливу
		Анаэробная ферментация	Биогаз	Бензин, дизельное топливо, керосин, природный газ, сжиженные газы
	Термическая конверсия	Пиролиз	Древесный уголь	Каменный уголь, лигнит, топливные масла, природный газ
		Газификация	Синтезированный газ, метиловый спирт	Топливные масла, бензин
		Сжижение	Топлива	Бензин, дизельное топливо
		Превращение в сложный эфир	Дизельное топливо из растений	Дизельное топливо
		Термокаталитический крекинг	Бензин и дизельное топливо из растений, керосин	Бензин, дизельное топливо, керосин

В процессе конверсии из биомассы были получены образцы биотоплив, физико-химические показатели которых соответствуют требованиям, предъявляемым к традиционным топливам (табл. 5.5.2).

Таблица 5.5.2

Физико-химические показатели, характеризующие некоторые эксплуатационные свойства альтернативных топлив

Показатель	Нефтяные топлива		Метанол	Этанол
	бензин	Дизельные топлива		
Плотность при 25 °С, кг/м ³	710–760	820–870	7821	7894
Температура, °С:				
кипения	36–195	180–360	64,72	78,89
застывания (плавления)	-60 ÷ 80	-10 ÷ 60	-97,78	-144,64
Давление насыщенных паров при 38 °С, кПа	65–92	0,3–0,35	12,6	17,0
Теплота испарения, кДж/кг	289–306	210–250	1173	920
Стехиометрический коэффициент, кг/кг	14,5–15,0	14,1–14,3	6,51	9,06
Температура горения, К	2336	2289	2185	2235
Энергоемкость, МДж/кг	44,0	43,43–43,51	19,98	2,9
Энергоплотность, МДж/л	32,56	33,55	15,88	21,25
Теплота сгорания стехиометрической смеси:				
кДж/кг	2782–2811	2715–2790	2660	2674
кДж/м ³	3524–3553	3405–3418	3632	3685
Границы устойчивости работы двигателя по α	0,7–1,1	0,9–5,0	0,7–1,4	0,7–1,25
Октановое число:				
моторный метод	66–85	–	88–94	92
исследовательский метод	75–95	–	102–111	108
Цетановое число	8–14	45–55	3	8
Пожаро- и взрывоопасность				средняя
ПДК _{р.з.} , мг/м ³	100	300	5,0	1000

Выводы. Темпы роста добычи нефти по прогнозам ведущих российских нефтяных компаний с 2017 года будут снижаться при неуклонном увеличении потребности в моторных топливах. Учитывая зарубежный опыт расширения энергетических ресурсов, за счёт применения альтернативных топлив, крайне необходимы отечественные технологии по созданию биотоплив, которые могли бы в перспективе применяться в народном хозяйстве. Для практической реализации данного направления необходимо:

- обосновать ассортимент биотоплив;
- обосновать требуемый уровень качества биотоплив, обеспечивающий надёжную эксплуатацию техники;
- разработать тактико-технические требования на биотоплива;
- исследовать особенности использования биотоплив в условиях эксплуатации и оценить их влияние на надёжность.

5.6 Разработка метода и технологии получения состава для защиты древесных сортиментов и борьбы с биоповреждениями

Многие объекты эксплуатируются в тяжёлых климатических условиях (в широком диапазоне температур, повышенной влажности), в контакте с биологически активными средами, при высоких нагрузках. Ряд объектов двойного назначения применяется в экстремальных условиях. Это предъявляет жёсткие требования к устойчивости объектов и сооружений к биовоздействиям. Для защиты объектов из древесного материала от биоразрушений используют различные материалы. Так, например, неконсервированные сосновые железнодорожные шпалы служат не более 6–7 лет, еловые 3–4 года, дубовые и лиственные – около 9–13 лет. Средний срок службы пропитанных шпал, столбов линии связи и электропередач и т.п. из древесины хвойных пород составляет 20–25 лет. Зная структуру древесины, системно изученную в предыдущих главах данной работы, возможные её химические превращения в тех или иных условиях получен новый состав для борьбы с биокоррозией.

Исследованиями в данном перспективном направлении занимались многие учёные-практики [377–431].

5.6.1 Разработка метода, рецептуры и технологии промышленного производства нефтяного состава для защиты древесины на основе продуктов НК Роснефть

Предложен комплексный подход к выбору сырьевых компонентов для производства нефтяного антисептика, сочетающий в себе анализ эксплуатационных показателей качества со сравнительной характеристикой химического состава сырьевых компонентов.

В качестве сырьевых компонентов для производства нефтяного антисептика предложено использовать образцы нефтепродуктов Ачинского НПЗ НК «Роснефть».

Таблица 6.1.1

Требования к маслянистым пропиточным материалам

ПОКАЗАТЕЛЬ	ТРЕБОВАНИЯ ГОСТ 20022.5-93	ТРЕБОВАНИЯ ГОСТ 2270-78
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	не нормируется	1130
2. Массовая доля веществ не растворимых в толуоле, %, не более	не нормируется	0,3
3. Объемная доля воды, %, не более	0,5	1,5
4. Осадок в масле, нагретом до 35 °С, мас. %	не нормируется	Отсутствие
5. Вязкость кинематическая при 80 °С, мм ² /с	не более 5,0	не нормируется
6. Температура вспышки в открытом тигле, °С	не менее чем на 5°С выше температуры пропитки	110
7. Температура застывания, °С	не нормируется	не нормируется
8. Фракционный состав, об. % до 210 °С, не более до 274 °С до 315 °С до 360 °С, не менее	не нормируется не нормируется не нормируется не нормируется	3 10-35 30-50 70

В основу получения нефтяного антисептика положены требования согласно ГОСТ 20022.5-93 «Защита древесины. Автоклавная пропитка маслянистыми защитными средствами» и ГОСТ 2270-78 «Масло каменноугольное для пропитки древесины». Результаты сопоставительного анализа нефтяного антисептика марки АНП с требованиями ГОСТ 20022.5-93 и ГОСТ 2270-74 приведены в табл. 6.1.1.

Для изучения физико-химических свойств исходных образцов нефтепродуктов были определены следующие показатели:

- а) плотность по ГОСТ 3900-85,
- б) вязкость кинематическая по ГОСТ 20022.5-93,
- в) температура застывания по ГОСТ 20287-91,
- г) температура вспышки (в открытом тигле) по ГОСТ 4333-87,

- д) содержание серы,
- и) содержание воды по ГОСТ2777-74,
- к) содержание механических примесей по ГОСТ 6370-59.

В качестве сырьевых компонентов для разработки масляных пропиточных составов для консервации выбраны нефтепродукты, такие как узкая фракция светлых (УФС), затемнённый вакуумный газойль (СЛОП), тяжёлый вакуумный газойль (ТВГ), лёгкий вакуумный газойль (ЛВГ), мазут.

Химический состав исходных образцов нефтепродуктов представлен в таблице 6.1.3.

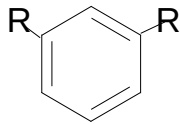
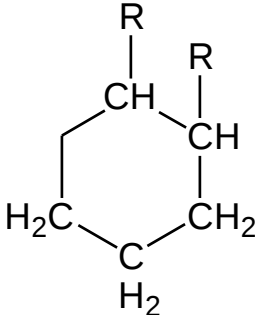
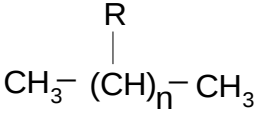
Таблица 6.1.2

Показатели качества нефтяных образцов

НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ	ОБРАЗЕЦ				
	УФС/С-100	ЛВГ	ТВГ	Мазут	СЛОП
1	2	3	4	5	6
1. Дата отбора	01.04.08	01.04.08	01.04.08	02.04.08	01.04.08
2. ρ_4^{20} , кг/м ³	866,6	905,0	923,3	943,0	969,2
3. ν_{80} , мм ² /с	3,13	9,11	18,02	39,89	79,0
4. Температура всп, °С	126	209	234	198	251
5. Температура заст, °С	8	25	36	25	32
6. Сера ускоренная, %	0,67	0,94	1,16	1,22	1,38
7. Механические примеси, масс. %	отс.	0,05	0,05	0,03	0,04
8. Объёмная доля воды	Следы	следы	Следы	Следы	отс.
9. Фракционный состав:					
н.к.	237	363	395	282	360
10 %	291	-	-	-	-
50 %	333	426	485	-	-
90 %	358	458	-	-	-

Таблица 6.1.3

Химический состав нефтепродуктов

ФРАКЦИЯ	ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, %		
	Ароматические углеводороды	Нафтеновые Углеводороды	Парафиновые углеводороды
УФС	18	25	57
ЛВГ	19	27	54
СЛОП	24	20	56
ТВГ	24	20	56
Мазут	21	20	59
Структурная формула			

Из данных, приведённых в табл. 6.1.2, что по своим исходным характеристикам отобранные образцы нефтепродуктов соответствуют требованиям, предъявляемым к масляным антисептикам (кроме показателя вязкости).

Одним из основных эксплуатационных показателей для защитных пропиточных материалов, который обеспечивает достаточную проникающую способность защитного состава в древесину, является кинематическая вязкость. По требованиям ГОСТ 20022.5-93 величина кинематической вязкости пропиточного материала, определённой при 80 °С, не должна быть более 5 мм²/с. Как видно из данных, приведённых в таблице 19, величина вязкости сырьевых компонентов для производства

антисептика колеблется в широких пределах и только один из промышленных образцов (а именно УФС) удовлетворяет требованиям ГОСТ 20022.5-93 по этому показателю. Из этого можно заключить, что товарный продукт – антисептик, отвечающий всем требованиям ГОСТ 20022.5-93 и ГОСТ 2270-78, может быть получен из любой пары «основа:разбавитель» при соблюдении ряда условий:

а) вязкость разбавителя должна быть ниже требований ГОСТ 20022.5-93. Причём, чем ниже вязкость разбавителя, тем меньше соотношение «основа : разбавитель», и тем дешевле товарный продукт;

б) оба компонента – основа и разбавитель должны иметь запас по температуре вспышки, определённой в открытом тигле, по сравнению с требованиями ГОСТ 20022.5-93. Температура вспышки обоих компонентов должна быть выше 100 °С;

в) пара сырьевых компонентов должна иметь близкие плотности.

Таким образом, заданная кинематическая вязкость по ГОСТ 20022.5-93 достигается путём использования более лёгкой фракции нефтепродукта в качестве растворителя.

Для приближённого расчёта вязкости смеси двух нефтепродуктов использовали уравнение (1):

$$V_{см} = \frac{(m + n) \cdot V_a \cdot V_b}{n \cdot V_a + m \cdot V_b} \quad (1)$$

где $v_{см}$ – кинематическая вязкость смеси нефтепродуктов, мм²/с;

v_a - кинематическая вязкость первого из компонентов смеси нефтепродуктов, мм²/с;

v_b - кинематическая вязкость второго из компонентов смеси нефтепродуктов, мм²/с;

m и n – содержание каждого из компонентов в смеси, об. %.

Для более точного расчёта вязкости смеси нефтепродуктов применяли уравнение (2):

$$\lg v_{cv} = \sum \lg v_i \cdot X_i \quad (2)$$

Таблица 6.1.5

Составы нефтяных пропитывающих средств консервации древесины

Марка	Состав пропитывающего материала, % масс.					
	основа 1*)	основа 2**)	основа 3***)	основа 4****)	разба- витель	фунги- цид
АНП-1	5,0÷55,0	—	—	—	40,0÷94,5	0,5÷5,0
АНП-2	—	5,0÷45,0	—	—	50,0÷94,5	0,5÷5,0
АНП-3	—	—	5,0÷35,0	—	60,0÷94,5	0,5÷5,0
АНП-4	—	—	—	5,0÷40,0	55,0÷94,5	0,5÷5,0

*) фракция ЛВГ, выкипающая в пределах 360-460 °С

**) фракция ТВГ, выкипающая в пределах 390-520 °С

***) фракция затемнённого вакуумного газойля СЛОП, выкипающая в пределах 360 °С

****) фракция мазута, выкипающая в пределах 280 °С

разбавитель – узкая фракция светлых УФС, выкипающая в пределах 230-360 °С

фунгицид – продукт взаимодействия солей тяжёлых металлов (меди или цинка) с омыленными нафтеновыми кислотами – нафтенаты и/или резинаты солей тяжёлых металлов (меди или цинка).

Таблица 6.1.6

Физико-химические свойства известного нефтяного пропиточного
состава и предлагаемых нефтяных пропиточных материалов

Показатель	ЖТК	Антисептик нефтяной пропитывающий для консервации древесины:			
		АНП-1	АНП-2	АНП-3	АНП-4
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	998,0–1,000	909,0–912,4	915,4–918,1	919,4–945,9	917,3–919,9
2. Массовая доля веществ не растворимых в толуоле, %	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
3. Объемная доля воды, %	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
4. Осадок в масле, нагретом до 35 °С, масс. %	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
5. Вязкость кинематическая при 80 °С, мм ² /с	3,81–4,04	3,24–4,90	3,26–4,98	3,29–4,71	3,28–4,96
6. Температура вспышки в открытом тигле, °С	120–152	130–150	160–170	180–190	130–140
7. Массовая доля летучих и водорастворимых веществ, %:					
Фенол	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Нафталин	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Летучие углеводороды	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
8. Фунгицидная токсичность, отн.ед (по ГОСТ 16712-95)	0,6	0,85	0,87	0,90	0,85
9. Класс опасности	4	4	4	4	4

Таким образом, проведённый анализ качества исходных образцов нефтепродуктов, показывает возможность получения товарного продукта – антисептики нефтяного, соответствующего требованиям предъявляемым к маслянистым пропиточным материалам по ГОСТ 20022-5-93 «Защита древесины. Автоклавная пропитка маслянистыми защитными средствами» и ГОСТ 2270-78 «Масло каменноугольное для пропитки древесины».

Определение агрегативной устойчивости и термической стабильности образцов нефтепродуктов

Так как, пропитка железнодорожных шпал проходит при повышенных температурах, то важной характеристикой пропиточных материалов должна являться агрегативная устойчивость и термическая стабильность, что обеспечивает высокое качество пропитки без образования сгустков на поверхности шпал и предотвращает залипание трубопроводов на шпалопропиточных установках.

Новый антисептик получают смешением в определенных соотношениях различных нефтяных фракций. Поэтому одним из важных свойств шпалопропиточных материалов (наряду с вязкостью, температурами вспышки и застывания) являются стабильность против осадкообразования в процессе транспортирования и хранения. Образование осадков приводит к засорению резервуаров, закупорке трубопроводов, выходу из строя технологического оборудования шпалопропиточных заводов, оно отрицательно влияет на качество пропитки древесины шпал и брусьев.

Агрегативная устойчивость шпалопропиточных материалов определяется, согласно ГОСТ 2770 – 74 «Масло каменноугольное для пропитки древесины», по содержанию (% масс.) осадка в масле, нагретом до 35 °С. Антисептик представляет собой, как правило, смесь двух и более компонентов (основы и разбавителя – регулятора вязкости). Следовательно, агрегативная устойчивость – одно из его основных эксплуатационных свойств. По данным Сюняева [Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З.

Нефтяные дисперсные системы. М., Химия, 1990 – 224 с.], это свойство можно охарактеризовать как способность системы (шпалопропиточного материала) к сохранению дисперсности частиц и дисперсионной среде. Возникшие в результате потери агрегативной устойчивости коагулянты представляют собой осадки различной структуры. В процессе транспортирования, хранения и применения из каменноугольного масла (КМ) выделяются плотные твердообразные из труднорастворимых би- и полициклических ароматических углеводородов, высокомолекулярных парафинов, карбенов и карбоидов (или механических примесей).

Таблица 6.2.1

Результаты испытаний агрегативной устойчивости исходных образцов нефтепродуктов

ОБРАЗЕЦ	ПОКАЗАТЕЛЬ									
	Плотность при 20 °С, кг/м ³					Вязкость при 80 °С, мм ² /с				
	Продолжительность эксперимента, дни									
	0	10	15	30	45	0	10	15	30	45
УФС										
Проба, отобранная сверху	866,5	866,9	866,5	865,9	866,3	3,13	3,12	3,24	3,18	3,18
Проба, отобранная снизу	866,5	866,9	866,5	865,9	866,3	3,13	3,12	3,24	3,18	3,18
ЛВГ										
Проба, отобранная сверху	904,9	904,9	907,4	906,0	905,8	9,11	9,11	9,12	9,11	9,14
Проба, отобранная снизу	904,9	904,9	907,4	906,0	905,8	9,11	9,11	9,12	9,11	9,14
ТВГ										
Проба, отобранная сверху	925,0	927,1	925,9	926,4	926,0	18,02	18,02	18,02	18,02	18,02
Проба, отобранная снизу	925,0	927,1	925,9	926,4	926,0	18,02	18,02	18,02	18,02	18,02
мазут										
Проба, отобранная сверху	942,9	944,9	944,0	944,9	945,4	39,89	39,74	39,90	39,89	39,80
Проба, отобранная снизу	942,9	944,9	945,9	945,9	945,4	39,89	39,74	39,90	39,89	39,80
СЛОП										
Проба, отобранная сверху	970,2	972,1	973,2	971,9	973,0	79,00	79,00	79,90	79,87	79,02
Проба, отобранная снизу	970,2	972,1	973,2	971,9	973,0	79,00	79,00	79,90	79,87	79,02

Результаты экспериментов показали хорошую агрегативную устойчивость сырьевых компонентов (отсутствие расслоения или осадка) о чём можно судить по постоянству величины плотности и кинематической вязкости верхних и нижних проб этих образцов с течением времени.

Отсутствие расслоения или кристаллических осадков объясняется малым содержанием в составе сырьевых компонентов нафталина и его гомологов и других ароматических углеводородов с большим количеством колец, способных образовывать кристаллические осадки.

Другим важным эксплуатационным свойством шпалопропиточных материалов является устойчивость к длительному термическому воздействию при температуре пропитки древесины 80–85 °С.

Таблица 6.2.2

Результаты оценки термической стабильности нефтепродуктов

ОБРАЗЕЦ	Вязкость кинематическая при 80 °С, мм ² /с					
	Продолжительность термического воздействия, ч					
	0	1	2	3	4	5
Каменноугольное масло (прототип)	3,16 (3,16)	3,56 (3,56)	4,29 (4,30)	5,98 (5,98)	6,34 (6,34)	7,12 (7,12)
УФС	3,13 (3,13)	3,19 (3,19)	3,23 (3,23)	3,35 (3,35)	3,56 (3,56)	3,62 (3,62)
ЛВГ	9,11 (9,11)	9,21 (9,21)	9,34 (9,34)	9,39 (9,39)	9,54 (9,54)	9,60 (9,60)
ТВГ	18,02 (18,02)	18,14 (18,15)	18,31 (18,31)	18,41 (18,41)	18,48 (18,48)	18,67 (18,6)
мазут	39,89 (39,89)	40,11 (40,12)	40,19 (40,19)	40,30 (40,30)	40,31 (40,31)	40,62 (40,6)
СЛОП	79,0 (79,0)	79,19 (79,19)	79,32 (79,32)	79,46 (79,46)	79,49 (79,49)	79,81 (79,8)

После длительного (более 3 ч) термического воздействия при избыточном давлении 0,8–1,2 МПа вязкость, например, каменноугольного масла, увеличивается более чем в 2 раза, вследствие чего резко снижается его проникающая способность и становится невозможной многократная рециркуляция в процессе пропитки. Оценка полученных результатов (табл. 6.2.1) показала высокую термическую стабильность исследуемых образцов

нефтепродуктов (величина кинематической вязкости с течением времени не увеличилась).

Резкое увеличение величины кинематической вязкости каменноугольного масла в процессе термического воздействия (особенно в диапазоне от 2 до 5 часов) объясняется наличием в его составе большого количества би- и полициклических ароматических углеводородов с ненасыщенными углеродными связями, которые способны активно вступать в реакцию поликонденсации даже при низких (80 °С) температурах.

Модификация нефтепродуктов (добавление присадок)

С целью усиления фунгицидной токсичности нефтепродуктов (для более эффективной защиты пиломатериалов от биоповреждений) была проведена модификация исходных образцов нефтепродуктов, отобранных на Ачинском НПЗ. Наиболее оптимальным вариантом модификации нефтепродуктов является использование их совместно со смесью медных солей нафтенных кислот, также резинатами Cu, Zn. Эти соединения легко растворяются в нефтепродуктах и по классификации защитных средств являются невымываемыми из древесины. Результаты сопоставительного анализа нефтяных пропитывающих материалов с требованиями ГОСТ 20022.5-93 и ГОСТ 2270-74 приведены в табл.

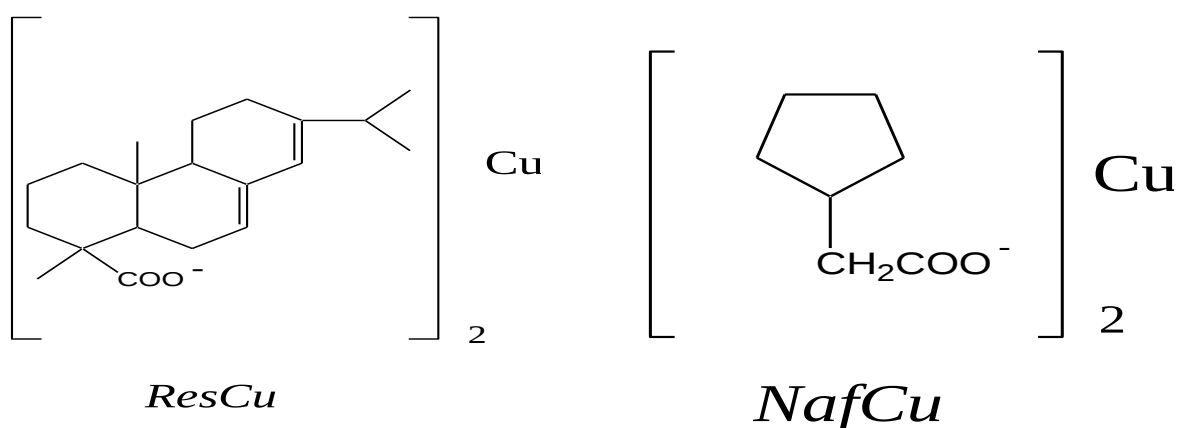


Рис. 6.2.1 Структурные формулы резината и нафтената меди

Определение агрегативной устойчивости и термической стабильности модифицированных нефтепродуктов (в присутствии присадок)

Для сопоставительной оценки агрегативной устойчивости образцов нефтепродуктов в присутствии нафтенатов или резинатов тяжёлых металлов мы использовали методику, описанную ранее.

Результаты оценки агрегативной устойчивости модифицированных нефтепродуктов для производства нового масляного антисептика представлены в табл. 6.2.1.

Результаты экспериментов показали хорошую агрегативную устойчивость модифицированных нефтепродуктов (отсутствие расслоения или осадка) о чём можно судить по постоянству величины плотности и кинематической вязкости с течением времени. Отсутствие расслоения или кристаллических осадков объясняется малым содержанием в составе сырьевых компонентов нафталина и его гомологов и других ароматических углеводородов с большим количеством колец, способных образовывать кристаллические осадки.

Таблица 6.2.1

Результаты испытаний агрегативной устойчивости модифицированных нефтепродуктов

ОБРАЗЕЦ	ПОКАЗАТЕЛЬ									
	Плотность при 20 °С, кг/м ³					Вязкость при 80 °С, мм ² /с				
	Продолжительность эксперимента, дни									
	0	10	15	30	45	0	10	15	30	45
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
УФС + <i>NafCu</i>										
Проба, отобранная сверху	876,5	876,9	876,5	875,9	876,3	3,13	3,12	3,21	3,18	3,18
Проба, отобранная снизу	876,5	876,9	876,5	875,9	876,3	3,13	3,12	3,21	3,18	3,18

УФС + ResCu										
Проба, отобранная сверху	869,5	869,9	869,5	865,9	867,3	3,10	3,11	3,24	3,18	3,18
Проба, отобранная снизу	869,5	869,9	869,5	865,9	867,3	3,10	3,11	3,24	3,18	3,18
ЛВГ+ NafCu										
Проба, отобранная сверху	907,5	904,9	907,4	906,0	907,2	9,11	9,11	9,12	9,11	9,00
Проба, отобранная снизу	907,5	904,9	907,4	906,0	907,2	9,11	9,11	9,12	9,11	9,00
ЛВГ+ ResCu										
Проба, отобранная сверху	904,9	904,9	907,4	906,0	905,8	9,11	9,11	9,12	9,11	9,04
Проба, отобранная снизу	904,9	904,9	907,4	906,0	905,8	9,11	9,11	9,12	9,11	9,04
ТВГ+ NafCu										
Проба, отобранная сверху	925,0	927,1	925,9	926,4	926,0	18,02	18,02	18,02	18,02	18,02
Проба, отобранная снизу	925,0	927,1	925,9	926,4	926,0	18,02	18,02	18,02	18,02	18,02
ТВГ+ ResCu										
Проба, отобранная сверху	925,0	927,1	925,9	926,4	926,0	18,02	18,02	18,02	18,02	18,02
Проба, отобранная снизу	925,0	927,1	925,9	926,4	926,0	18,02	18,02	18,02	18,02	18,02
Мазут + NafCu										
Проба, отобранная сверху	942,9	944,9	944,0	944,9	945,4	39,89	39,74	39,90	39,89	39,80
Проба, отобранная снизу	942,9	944,9	945,9	945,9	945,4	39,89	39,74	39,90	39,89	39,80
Мазут + ResCu										
Проба, отобранная сверху	942,9	944,9	944,0	944,9	945,4	39,89	39,74	39,90	39,89	39,80
Проба, отобранная снизу	942,9	944,9	945,9	945,9	945,4	39,89	39,74	39,90	39,89	39,80

СЛОП+ <i>NafCu</i>										
Проба, отобранная сверху	970,2	972,1	973,2	971,9	973,0	79,00	79,00	79,90	79,87	79,02
Проба, отобранная снизу	970,2	972,1	973,2	971,9	973,0	79,00	79,00	79,90	79,87	79,02
СЛОП+ <i>ResCu</i>										
Проба, отобранная сверху	970,2	972,1	973,2	971,9	973,0	79,00	79,00	79,90	79,87	79,02
Проба, отобранная снизу	970,2	972,1	973,2	971,9	973,0	79,00	79,00	79,90	79,87	79,02

Также были проведены испытания влияния продолжительности термического воздействия на образцы древесины пропитанные модифицированными нефтепродуктами.

Для проведения эксперимента образцы нефтепродуктов были помещены в сушильный шкаф, где выдерживались при температуре 85 °С (средняя температура пропитки на шпалопропиточных заводах) и атмосферном давлении в течение 1,2, 3, 4 и 5 часов. После каждого из последовательных пяти опытов производился анализ по определению кинематической вязкости образцов.

Эксперимент над образцами нефтепродуктов в присутствии древесины был проведён следующим образом: в испытуемые образцы антисептика погружались образцы сосновой древесины (одинаковой массы и объёма) и выдерживались в рабочей смеси в течение одного часа при средней температуре 85 °С и атмосферном давлении. После этого образцы извлекались из антисептика, высушивались и взвешивались. Для каждого образца древесины определялась масса поглощённого нефтепродукта (по разнице между массой образцов древесины до и после опыта). Определённое поглощение (в кг/м³) полностью соответствовало литературным данным и технологическому регламенту шпалопропитки. Для образца нефтепродукта после извлечения из него древесины, определялась кинематическая вязкость, в мм²/с, с целью оценки её стабильности в процессе пропитки. В качестве образца сравнения нами выбрано промышленное каменноугольное масло. Результаты представлены в таблице 6.2.2.

Таблица 6.2.2

Результаты оценки термической стабильности модифицированных
образцов нефтепродуктов

ОБРАЗЕЦ	Вязкость кинематическая при 80 °С, мм ² /с					
	Продолжительность термического воздействия, ч					
	0	1	2	3	4	5
Каменноугольное масло	3,16 (3,16)	3,56 (3,56)	4,29 (4,30)	5,98 (5,98)	6,34 (6,34)	7,12 (7,12)
УФС+ <i>NafCu</i>	3,13 (3,13)*	3,19 (3,19)	3,23 (3,23)	3,35 (3,35)	3,56 (3,56)	3,62 (3,62)
УФС+ <i>ResCu</i>	3,13 (3,13)*	3,19 (3,19)	3,23 (3,23)	3,35 (3,35)	3,56 (3,56)	3,62 (3,62)
ЛВГ+ <i>NafCu</i>	9,11 (9,11)	9,21 (9,21)	9,34 (9,34)	9,39 (9,39)	9,54 (9,54)	9,60 (9,60)
ЛВГ+ <i>ResCu</i>	9,11 (9,11)	9,21 (9,21)	9,34 (9,34)	9,39 (9,39)	9,54 (9,54)	9,60 (9,60)
ТВГ+ <i>NafCu</i>	18,02 (18,02)	18,14 (18,15)	18,31 (18,31)	18, 41 (18,41)	18,48 (18,4)	18,67 (18,67)
ТВГ+ <i>ResCu</i>	18,02 (18,02)	18,14 (18,15)	18,31 (18,31)	18, 41 (18,41)	18,48 (18,4)	18,67 (18,67)
Мазут + <i>NafCu</i>	39,89 (39,89)	40,11 (40,12)	40,19 (40,19)	40,30 (40,30)	40,31 (40,3)	40,62 (40,62)
Мазут + <i>ResCu</i>	39,89 (39,89)	40,11 (40,12)	40,19 (40,19)	40,30 (40,30)	40,31 (40,3)	40,62 (40,62)
СЛОП+ <i>NafCu</i>	79,0 (79,0)	79,19 (79,19)	79,32 (79,32)	79,46 (79,46)	79,49 (79,4)	79,81 (79,81)
СЛОП+ <i>ResCu</i>	79,0 (79,0)	79,19 (79,19)	79,32 (79,32)	79,46 (79,46)	79,49 (79,4)	79,81 (79,81)

* Цифрами в скобках отмечены результаты экспериментов, проведённых в присутствии образцов древесины

Анализ результатов, представленных в таблице 6.2.2, показал высокую термическую стабильность исследуемых образцов нефтепродуктов. Кинематическая вязкость с течением времени оставалась

практически неизменной. Наблюдалось резкое увеличение кинематической вязкости каменноугольного масла в процессе термического воздействия (особенно в диапазоне от 2 до 5 часов) объясняется наличием в его составе большого количества би- и полициклических ароматических углеводородов с ненасыщенными углеродными связями, которые способны активно вступать в реакцию поликонденсации даже при низких температурах.

Таким образом, оценка физико-химических свойств модифицированных образцов нефтяных пропиточных материалов дала положительный результат по использованию испытанных образцов ОАО «Ачинского НПЗ Восточной нефтяной компании» в процессе получения нефтяного антисептика нового поколения.

Определение фунгицидной токсичности исходных образцов нефтепродуктов

Испытания проводили на культуре гриба *Coniophora puteana* (штамм «Сенеж») по ГОСТ 16712-95. Сущность метода испытания токсичности состоит в выдерживании в течение двух месяцев на чистых культурах дереворазрушающего гриба *Coniophora puteana*, образцов древесины, содержащих заданные количества защитных средств, учёте потери массы древесины. Испытания проводились на древесине сосны. На каждый вариант опыта испытывают три образца без воздействия культуры гриба. Образцы выдерживают на культуре гриба два месяца при температуре $(24 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 70-75 %. По истечении двух месяцев образцы вынимают, очищают от мицелия и выдерживают при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65 \pm 5)\%$ до достижения ими равновесной влажности. После достижения образцами постоянной массы их взвешивают с погрешностью не более 0,005 г. Определяют потерю массы опытных образцов D , %, потерю массы контрольного непропитанного образца D_k , %, среднюю потерю массы

пропитанной древесины D_{95} , соответствующую 5 % средней потери массы непропитанной древесины.

$$D_{95} = D_k \times 0,05$$

Результаты экспериментальных испытаний представлены в табл. 6.2.3.

Таблица 6.2.3

Определение токсичности нефтепродуктов по отношению к культуре гриба *Coniophora puteana* (штамм «СЕНЕЖ»)

№	Образец	Внешний вид Образца	D_k , %	D_{95}	Относительная токсичность, отн.ед.
1.	Контроль <i>б</i> (непропитанный образец)	(+)*	77	3,85	—
2.	Каменноугольное масло	(±)	25	1,25	1,0
3.	УФС	(±)	31	1,55	0,80
4.	ЛВГ	(±)	28	1,40	0,89
5.	ТВГ	(±)	30	1,50	0,83
6.	Мазут	(–)	29	1,45	0,86
7.	СЛОП	(–)	28	1,40	0,89

* Примечание: (+) отчетливый радиальный рост гифов грибов, (±) рост гифов гриба выражен не четко (подавлен), (–) нет роста гриба

Оценка фунгицидной токсичности нефтепродуктов по ГОСТ 16712-95 показала их хорошие защитные свойства в сравнении с непропитанной древесиной и каменноугольным маслом. Средняя потеря массы шпалы в сравнении с контрольным образцом непропитанной древесины снизилась в среднем в 2 раза. Относительная токсичность, в сравнении с образцом, пропитанным каменноугольным маслом снизилась с 1,0 до 0,80–0,89 отн. ед.

Определение фунгицидной токсичности модифицированных нефтепродуктов. Оценка фунгицидной токсичности методом «Земля – Бумажные блоки» (метод С.Н. Горшина)

Проведены экспресс-испытания фунгицидной токсичности модифицированных образцов нефтепродуктов по отношению к сумчатым и несовершенным грибам и другим почвенным микроорганизмам методом «Земля – Бумажные блоки». Сущность метода заключается том, что

образцы фильтровальной бумаги, пропитанные антисептиками размерами 20 x 10 мм по 10 штук, размещают в чашке Петри, наполненной землёй. Землю брали из верхнего структурного слоя перегной смешанного леса на суглинистой почве в горизонте 0–3 или 0–5 см в мае – августе. Свежесобранная земля должна иметь pH 4,5–6,0 согласно ГОСТ 16712-95. Расход модифицирующих добавок брали в соответствии с государственными стандартами и технологическими регламентами заводов. Эксперимент проводили в течение двух недель. Результаты экспресс-испытания фунгицидной токсичности методом «Земля – Бумажные блоки» (метод С.Н. Горшина) приведены в таблице 6.2.4.

Таблица 6.2.4

Результаты оценки фунгицидной токсичности методом
«Земля – Бумажные блоки» (метод С.Н. Горшина)

№ п-п	ОБРАЗЕЦ	ВНЕШНИЙ ВИД	ПОТЕРЯ МАССЫ, %
1.	Контроль (без пропитки)	(+)*	80,0
2.	Каменноугольное масло	(–)	27,0
3.	УФС	(±)	32,1
4.	УФС + <i>NafCu</i>	(–)	27,6
5.	УФС + <i>ResCu</i>	(–)	27,9
6.	ЛВГ	(±)	31,4
7.	ЛВГ+ <i>NafCu</i>	(–)	26,9
8.	ЛВГ+ <i>ResCu</i>	(–)	26,6
9.	ТВГ	(±)	33,0
10.	ТВГ+ <i>NafCu</i>	(–)	27,6
11.	ТВГ+ <i>ResCu</i>	(–)	26,7
12.	Мазут	(±)	31,9
13.	мазут + <i>NafCu</i>	(–)	28,1
14.	мазут + <i>ResCu</i>	(–)	27,9
15.	СЛОП	(±)	32,7
16.	СЛОП+ <i>NafCu</i>	(–)	26,4

* Примечание: (+) отчетливый радиальный рост гифов грибов, (±) рост гифов гриба выражен не четко (подавлен), (–) нет роста гриба

Анализ результатов, представленных в таблице 6.2.4 показал высокую консервирующую способность нефтяных пропиточных материалов совместно с *NafCu* и *ResCu* к комплексу почвенных целлюлозоразрушителей, преимущественно из класса сумчатых и несовершенных грибов, участвующих в расконсервировании и первичном разрушении древесины. Потеря массы образцов пропитанных масляными нефтепродуктами совместно с нафтенатами и резинатами меди достигло величины сопоставимой с образцами пропитанными каменноугольным маслом 26–27 %, которое используется для пропитки древесины на шпалопропиточных заводах.

Экспресс-метод оценки эффективности антисептиков против плесневых грибов (Wood-protecting preparations. Express-methods testing protective ability to moulding fungi) по ГОСТ 30028.4-93.

Для более достоверной оценки эффективности нефтяных антисептиков нами проведены испытания по ГОСТ 30028.4-93.

Сущность метода состоит в пятнадцатидневной выдержке образцов древесины, пропитанных растворами антисептиков, во влажных камерах, работающих по принципу «замкнутое пространство – запас влаги», в условиях, максимально благоприятных для деятельности биологических агентов, и в визуальном определении средней площади поражения поверхности образцов и стадии развития грибов. Результаты представлены в таблице 6.2.5.

Полученные результаты подтвердили правильность выводов об эффективности защиты древесины нефтяными антисептиками совместно с *NafCu*, *ResCu*. Степень поражения грибами образцов древесины пропитанной нефтепродуктами составило не более 10 % (что по ГОСТовской классификации характеризуется как высокоэффективная

защита). При этом потеря массы контрольного, непропитанного образца составила более 50 %.

Таблица 6.2.5

Результаты оценки эффективности защиты по ГОСТ 30028.4-93

№	ОБРАЗЕЦ	Средняя площадь поражения грибами, %	Стадия развития грибов, баллы	Классификация
1.	Контроль (без пропитки)	Более 50	3 – 5	Неэффективные
2.	Каменноугольное масло	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные
3.	УФС	Более 10 – менее 30	1 – 2	Эффективные
4.	УФС + <i>NafCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные
5.	УФС + <i>ResCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные
6.	ЛВГ	Более 10 – менее 30	1 – 2	Эффективные
7.	ЛВГ + <i>NafCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные
8.	ЛВГ + <i>ResCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные
9.	ТВГ	Более 10 – менее 30	1 – 2	Эффективные
10.	ТВГ + <i>NafCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высокоэффективные
11.	ТВГ + <i>ResCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные
12.	мазут	Более 10 – менее 30	1 – 2	Эффективные
13.	мазут + <i>NafCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные
14.	мазут + <i>ResCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные
15.	СЛОП	Более 10 – менее 30	1 – 2	Эффективные
16.	СЛОП + <i>NafCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные
17.	СЛОП + <i>ResCu</i>	0 – 10	0 – 1	Высоко-эффективные

Определение фунгицидной токсичности модифицированных образцов нефтепродуктов Ачинского НПЗ по ГОСТ 16712-95 (Средства защитные для древесины. Метод испытания токсичности).

Также были проведены испытания фунгицидной токсичности по ГОСТ 16712-95 на культуре гриба *Coniophora puteana* (штамм «Сенеж»). Сущность метода испытания токсичности состоит в выдерживании в течение двух месяцев на чистых культурах дереворазрушающего гриба *Coniophora puteana*, образцов древесины, содержащих заданные количества защитных средств, учёте потери массы древесины. Испытания проводились на древесине сосны. На каждый вариант опыта испытывают три образца без воздействия культуры гриба. Образцы выдерживают на культуре гриба два месяца при температуре $(24 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 70–75 %. По истечении двух месяцев образцы вынимают, очищают от мицелия и выдерживают при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65 \pm 5)\%$ до достижения ими равновесной влажности. После достижения образцами постоянной массы их взвешивают с погрешностью не более 0,005 г. Определяют потерю массы опытных образцов D , %, потерю массы контрольного непропитанного образца D_k , %, среднюю потерю массы пропитанной древесины D_{95} , соответствующую 5 % средней потери массы непропитанной древесины.

$$D_{95} = D_k \times 0,05$$

Результаты испытаний представлены в таблице 6.2.6. Анализ представленных в табл. 6.2.6 результатов, показал, что на контрольном непропитанном образце древесины после выдерживании их в течение двух месяцев на чистых культурах дереворазрушающего гриба *Coniophora puteana* (штамм «Сенеж») при температуре $(24 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 70 ... 75 % наблюдается отчетливый радиальный рост гифов грибов, а потеря массы составила 77 % (опыт № 1). При консервации древесины, как каменноугольным маслом, так и модифицированными нефтепродуктами совместно с *NafCu* и *ResCu* роста гриба не наблюдается,

при этом средняя потеря массы в сравнении с контрольными образцами непропитанной древесины снизилась в среднем в 2 раза.

Таблица 6.2.6

Определение токсичности модифицированных нефтепродуктов по отношению к культуре гриба *Coniophora puteana* (штамм «СЕНЕЖ») по ГОСТ 16712-95

№	Образец		Внешний вид образца	Д _к , %	Д ₉₅	Относительная токсичность, отн.ед.
1	<i>Контроль</i> (непропитанный образец древесины)		(+)*	77	3,85	—
2	<i>Каменноугольное масло</i>		(–)	25	1,25	1,0
3	УФС +	NafCu	(–)	31	1,55	0,80
		ResCu	(–)	32	1,56	0,81
4	ЛВГ +	NafCu	(–)	28	1,40	0,89
		ResCu	(–)	29	1,42	0,88
5	ТВГ +	NafCu	(–)	30	1,50	0,83
		ResCu	(–)	30	1,50	0,83
6	Мазут +	NafCu	(–)	29	1,45	0,86
		ResCu	(–)	28	1,44	0,85
7	СЛОП +	NafCu	(–)	28	1,40	0,89
		ResCu	(–)	28	1,40	0,89

* Примечание: (+) отчетливый радиальный рост гифов грибов, (±) рост гифов гриба выражен не четко (подавлен), (–) нет роста гриба

При консервации древесины, как каменноугольным маслом, так и модифицированными нефтепродуктами совместно с NafCu и ResCu роста гриба не наблюдается, при этом средняя потеря массы в сравнении с контрольными образцами непропитанной древесины снизилась в среднем в 2 раза. Следует отметить, что при практически одинаковой потере массы древесины, пропитанной каменноугольным маслом и модифицированными

нефтепродуктами, относительная токсичность образцов пропитанных модифицированными нефтепродуктами снизилась на 10 ...20 % (опыты № 2–7).

Таким образом, оценка фунгицидной токсичности модифицированных образцов нефтепродуктов по ГОСТ 16712-95 показала их хорошие защитные свойства в сравнении с непропитанной древесиной и каменноугольным маслом. Средняя потеря массы в сравнении с контрольным образцом непропитанной древесины снизилась в среднем в 2 раза. Относительная токсичность, в сравнении с образцом, пропитанным каменноугольным маслом снизилась с 1,0 до 0,80–0,89 отн. ед.

Полевые испытания нефтяного антисептика

Завершающим этапом оценки защищающих свойств новых антисептиков против биоповреждений и древоточцев являются их полевые испытания на опытном полигоне. Эксперимент проводили в течение 2 лет.

Результаты представлены в табл. 6.2.7.

Анализ результатов показал хорошие защитные свойства модифицированных нефтепродуктов по отношению к сумчатым и несовершенным грибам, почвенным микроорганизмам, древоточцам и другим разрушителям древесного материала в реальных климатических условиях. Потеря массы пропитанных образцов снизилась в среднем в 4 раза по сравнению с контрольными образцами.

Можно сделать вывод, что отобранные образцы нефтепродуктов ОАО «Ачинского НПЗ Восточной нефтяной компании» при их совместном действии с присадками соответствуют характеристикам, которые предъявляются к исходным компонентам для получения масляного антисептика нового поколения для шпалопропитки по защищающей способности против биоповреждений.



Рис. 6.2.1 Схема размещения опытных образцов при полевых испытаниях

Таблица 6.2.8

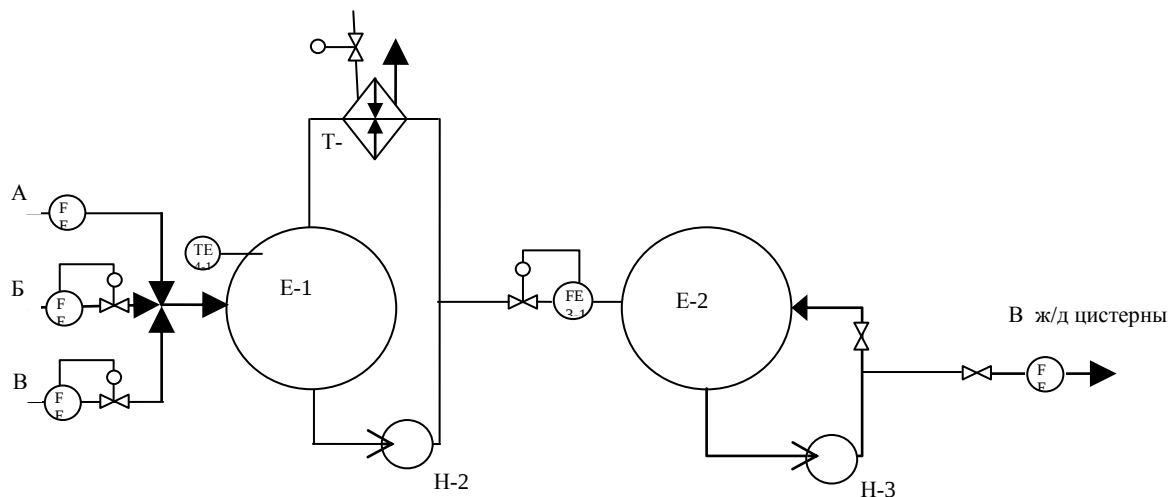
Результаты оценки потери массы опытных образцов
сосновой древесины в полевых условиях

№ п-п	Образец	Внешний вид, степень поражения грибами	Средняя потеря массы образца, %
1.	Контроль (без пропитки)	(+)*	21,9
2.	Каменноугольное масло	(–)	5,0
3.	УФС	(±)	9,6
4.	УФС + NafCu	(–)	5,6
5.	УФС + ResCu	(–)	6,1
6.	ЛВГ	(±)	9,4
7.	ЛВГ+ NafCu	(–)	5,9
8.	ЛВГ+ ResCu	(–)	6,6
9.	ТВГ	(±)	8,0
10.	ТВГ+ NafCu	(–)	5,6
11.	ТВГ+ ResCu	(–)	6,1
12.	мазут	(±)	6,9
13.	мазут + NafCu	(–)	5,1
14.	мазут + ResCu	(–)	5,9
15.	СЛОП	(±)	7,7
16.	СЛОП+ NafCu	(–)	6,4
17.	СЛОП+ ResCu	(–)	5,6

* Примечание: (+) отчетливый радиальный рост гифов грибов, (±) рост гифов гриба выражен не четко (подавлен), (–) нет роста гриба

**Разработана принципиальная технологическая схема
производства антисептика для пропитки шпал типа АНП.**

Согласно технологической схеме потоки нефтепродуктов основы А, разбавителя Б и фунгицид В по различным трубопроводам подаются в тройник смешения. На трубопроводах для подачи разбавителя и фунгицида установлены регулирующие клапаны, что позволяет непрерывно поддерживать заданное соотношение основа : разбавитель : фунгицид в процессе производства антисептика типа АНП. Смешанные в необходимом соотношении потоки основа : разбавитель : фунгицид поступают в приёмную ёмкость Е-1. В ёмкости Е-1 происходит интенсивное перемешивание поступившего продукта, путём его циркуляции по замкнутому контуру через теплообменник Т-1. Циркуляция осуществляется насосом Н-2. Температура продукта в приёмной ёмкости Е-1 регистрируется термопарой. Заданное количество нефтяного антисептика АНП из приёмной ёмкости Е-1 по трубопроводу поступает в ёмкость товарного продукта Е-2. Подача антисептика АНП в товарную ёмкость контролируется и регулируется. Для поддержания стабильного уровня качества товарного продукта в ёмкости Е-2 имеется возможность циркуляции товарного продукта при помощи насоса Н-3. Из товарной ёмкости Е-2 необходимое количество антисептика АНП подается на наливную эстакаду для налива в железнодорожную цистерну. Расход на наливном трубопроводе контролируется и регулируется.



Выводы по главе

Разработаны защитные композиции нового поколения на основе модифицированных с помощью присадок нефтепродуктов. Срок службы разработанных материалов по результатам выполненной работы не менее 20 лет. Новизна нового материала защищена патентом РФ на изобретение. Разработанные рецептуры получения нефтяного антисептика нового поколения могут быть рекомендованы для внедрения на нефтеперерабатывающих предприятиях нефтяной отрасли, что позволит расширить ассортимент выпускаемой продукции.

Разработанный пропиточный АНП, относится к малоопасным веществам (4-й класс опасности), и превосходит КМ по ряду технологических показателей: имеет низкую температуру застывания, не содержит летучих углеводородов, фенола, нафталина, сублимирующих и водорастворимых компонентов. Поэтому АНП не образуют выбросов, не загрязняет стоки фенолами, не требует разогрева при сливе из цистерн, хранении и технологической транспортировке по заводской системе трубопроводов даже в зимнее время. Сферы применения антисептика АНП: регионы с неблагоприятной экологической обстановкой, регионы с низкими зимними температурами.

ВЫВОДЫ

1. На основании анализа и комплексной оценки развития теории катализа получен новый продукт – промышленный катализатор, посредством вовлечения в его синтез чрезвычайно токсичных и трудно утилизируемых соединений, гидразина и его производных. Разработаны метод и технология промышленного производства нового катализатора.

2. Предложен метод глубокой утилизации токсичных компонентов жидкого ракетного топлива и серусодержащих отходов химических производств посредством их химической модификации в процессе активации элементной серы с образованием стабильных малотоксичных растворов полисульфидов щелочного металла, аммония и/или гидразония (K , Na , $^+NH_3$, $^+NH_2NH_2$).

3. Разработана новая комплексная каталитическая технология переработки растительной биомассы оказывающая меньшее негативное влияние на окружающую среду по сравнению с уже имеющимися аналогичными технологиями, увеличены ассортимент и глубина переработки растительной биомассы. В технологический процесс переработки растительной биомассы вовлечены трудно утилизируемые многотоннажные отходы химической переработки древесины – лигнины, нитрошламы.

4. Впервые изучено влияние синтезированного катализатора на химические превращения компонентов растительной биомассы в процессе её щелочного гидролиза. Проведена оценка кинетических и активационных моделей процесса, предложена их химическая интерпретация. На основании системных исследований получена новая информация о химических превращениях ароматической компоненты лигноцеллюлозного сырья.

5. Установлено, что применение нового катализатора при щелочном гидролизе лигноцеллюлозного сырья, в зависимости от выбранных условий, увеличивает выход целлюлозы до 1,5...3,5 %, повышает прочностные характеристики технической целлюлозы, позволяет уменьшить сульфидность исходного варочного раствора. Разработанные методы и технологии

отвечают современным требованиям ресурсо-, энергосбережения, расширяют перечень отечественных промышленных катализаторов и решают проблему импортозамещения гомогенных катализаторов делигнификации.

6. Впервые получена и экспериментально доказана полная качественная и количественная информация о химической структуре растительной биомассы методом ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Впервые установлено, что содержание фенольных ОН-групп в макромолекуле природного полифенола не коррелирует со степенью расщепления α , β -О-4 простых эфирных связей; новый катализатор эффективно ускоряет разрыв подобных структур, однако количество образовавшихся фенольных ОН-групп наиболее низкое.

7. Впервые показано, что в ЯМР спектрах ^{13}C полифенолов, полученных при щелочном гидролизе с новым катализатором зарегистрированы интенсивные резонансные сигналы спектра сложноэфирных групп, и их количество в 4,5 раза превышает содержание подобных структур в стандартном модельном препарате «диоксанлигнина». Преобладают структурные фрагменты $\text{C}_{\text{AR}}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{Alk}$, в отличие от $\text{C}_{\text{AR}}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Alk}$, поскольку в подспектрах $(\text{C}+\text{CH}_2)$ зарегистрированы сигналы $-\text{O}-\text{CH}_2-$ групп в интервале 75–72 м.д., что доказывает дефрагментацию и переход в раствор структурных фрагментов макромолекулы полифенола со структурой отличной от стандартного модельного препарата.

8. Впервые доказано, что при каталитическом щелочном гидролизе интенсивно протекают химические реакции деметоксилирования с образованием структурных фрагментов подобных пирокатехину и реакции дефрагментации $-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-$, $-\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma-$ связей боковых цепей полимера (в сумме содержание атомов углерода боковых цепей, как связанных с атомами кислорода $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{H}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\text{C}(\text{O})\text{O}$, SCHO , SCH_2O , так и не связанных CH , CH_2 , CH_3 , резко снижается в процессе щелочного гидролиза в 1,8–4,9 раза).

9. Результаты теоретических исследований структурных фрагментов и химических превращений природных полифенолов, реакций, происходящих

при каталитическом воздействии на лигноуглеводную матрицу легли в основу (сформировали фундаментальную базу) взаимосвязанных практических технических и технологических решений в области комплексной каталитической переработки растительного сырья и его отходов.

10. Разработаны новые эффективные методы получения высококачественной целлюлозы методом каталитической щелочной делигнификации. В рамках программы по импортозамещению предложено использовать отечественный катализатор. Доказано, что отечественный катализатор по эффективности действия превосходит зарубежный аналог. Предложены рациональные методы глубокой утилизации отходов лесохимических, целлюлозно-бумажных и нитроцеллюлозных производств в ценные продукты: компост, биогаз, компоненты биотоплив.

11. Предложен метод утилизации лигнинсодержащих отходов (природного полифенола) путём окисления лигнина комплексом «активаторы окисления + катализатор делигнификации». Доказано, что совместное применение активатора и катализатора окисления лигнина приводит к повышению селективности процесса и выход ароматических альдегидов возрастает до 15%. Экспериментально подтверждено, что химические соединения, проявляющие свойства классических катализаторов делигнификации, обнаруживают свою каталитическую активность и в процессах селективной окислительной фрагментации природных полифенолов до ароматических альдегидов.

12. Разработан метод и технология получения консервирующей композиции нового поколения (IV класса опасности), для защиты древесных (недревесных) сортиментов от биоразрушений и биокоррозии. Получен новый товарный продукт (взамен каменноугольного масла II класса опасности), отвечающий всем требованиям ГОСТ 20022.5-93 и ГОСТ 2270-78. Определён показатель токсичности по отношению к культуре гриба *Coniophora puteana*. Разработаны рецептуры получения композиции,

разработаны технические условия «Антисептик для пропитки древесины АНП» и технологическая схема опытно-промышленного производства АНП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пармон, В.Н. Современный химический катализ – сплав науки и практики [Текст] / академик В.Н. Пармон // Вестник российской академии наук. – 2012. – Т. 82. – № 6. – С. 531-540
2. Черный, И. Р. Производство сырья для каталитических нефтехимических синтезов [Текст] / И.Р. Черный. – М.: Химия, 1983. – 334 с.
3. Моисеев, И.И. Основной органический синтез – от Н.Н. Зинина до наших дней [Текст] / академик И.И. Моисеев // Вестник российской академии наук. – 2012. – Т. 82. – № 6. – С. 540-550
4. Бендер, Н. Биоорганическая химия ферментативного катализа [Текст] / М. Бендер, Р. Бергерон, М. Комияма. – М.: Мир, 1987. – 352 с.
5. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ [Текст] / Г.К. Боресков. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
6. Боресков, Г.К. Катализ: вопросы теории и практики [Текст] / Г.К. Боресков. – Новосибирск: Наука, 1987. – 536 с.
7. Катализаторы в промышленности [Текст] / под ред. Б. Лича. – М.: Мир, 1986. – Т. 1. – 324 с.
8. Пармон, В.Н. Синтез и исследование катализаторов [Текст] / В.Н. Пармон. – Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1988. – 174 с.
9. Томас, Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы [Текст] / Ч. Томас. – М.: Мир, 1973. – 385 с.
10. Хенрице-Оливе, Г. Координация и катализ [Текст] / Г. Хенрице-Оливе. – М.: Мир, 1980. – 421 с.
11. Катализаторы в промышленности [Текст] / под ред. Б. Лича. – М.: Мир, 1986. – Т. 2. – 291 с.
12. Sheppard, W.L. [Text] / W.L. Sheppard, E.S. Lipinsky // Biomass untill. Proc. NATO adv. Stud. inst. – N.Y.: L., 1983. – P. 656-658.
13. Карливан, В.П. [Текст] / В.П. Карливан // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. – Рига, 1982. – С. 5-16.
14. Soni, P.L. [Text] / P.L. Soni // J. Sci. and Ind. Res. – 1984. – Vol. 43. – №11. –

- P. 589-594.
15. Willcoff, H.A. [Text] / H.A. Willcoff // Pure and Appl. Chem. – 1986. – Vol. 58. – № 6. – P. 937-946.
 16. Delmas, M. [Text] / M. Delmas, A. Gaset // Ind. Alim, et agr. – 1987. – Vol. 104. – № 1/2. – P. 45-51.
 17. Veel, F.J. [Text] / F.J. Veel, L. Whelley // Convers. and Becycl. – 1981. – Vol. 4. – № 2. – P. 47-57.
 18. Kamutzuki, W. [Text] / W. Kamutzuki // Papier (BRD). – 1983. – Bd 37. – № 9. – P. 428-436.
 19. Soltes, E.J. [Text] / E.J. Soltes, K. Lin Shin-Chien // Biotechnology and Bioengineeing Symp. – 1983. – № 13. – P. 53-84.
 20. Elliott, D.C. [Text] / D.C. Elliot // Biotechnol. Bioeng. Symp. – 1981. – №11. – P. 186-187.
 21. Непенин, Ю.Н. [Текст] / Ю.Н. Непенин, С.Д. Антоновский, Е.П. Елкина // Химическая переработка древесины. – Л., 1982. – С. 25-29.
 22. Poller, S. [Text] / S. Poller, E. Miller // Chem. Techn. (DDR). – 1985. – Bd 37. – № 12. – P. 517-520.
 23. Viliava, T.R. [Text] / T.R. Viliava, J.B-son. Bredenberg // Holzforschung. – 1986. – Bd 40. – № 4. – P. 211-219.
 24. Krishnasamy, V. [Text] / V. Krishnasamy, K. Balasubramanian // J. Indian Chem. Soc. – 1984. – Vol. 81. – № 4. – P. 332 -334.
 25. Батталова, Ш.Б. [Текст] / Ш.Б. Батталова, Т.Р. Мукитанова // Гидролиз и лесохимическая промышленность. – 1983. – № 2. – С. 8-9.
 26. Справочник лесохимика [Текст] / С.В. Чудинов, А.Н. Трофимов, Г.А. Узлов и др. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 272 с.
 27. Старцева, Л.Г. К вопросу о комплексной переработке основных компонентов скипидара [Текст] / Л.Г. Старцева, Г.А. Степанова, В.А. Выродов. – Л., 1982. – 9 с.
 28. Плепис, Э. Б. Исследования в области химии древесины [Текст] / Э.Б. Плепис // Тез. докл. IV конф. молодых ученых. – Рига, 1981. – С. 36-37.

29. Garves, K. [Text] / K. Garves // J. Wood Chem. and Technol. – 1981. – Vol. 1. – № 2. – P. 223-235.
30. А.с. 1209692 СССР, МКИ С 07 D 307/50. Способ получения фурфурола [Текст] / Г.П. Потапов, В.И. Крупенский, М.И. Алиева, Т.В. Долгая. – опубл. 10.02.1986.
31. Пат. 4318710 США, МПК С 10 L 5/40, С 10 L 5/02. Conversion of cellulose into charcoal [Text] / M. Pipilski, F. Martin, E. Michael. – опубл. 09.03.1982.
32. Крупенский, В.И. [Текст] / В.И. Крупенский // Химия древесины. – 1983. – № 5. – С. 90-93.
33. Daggar, A.M. [Text] / A.M. Daggar, C.L. Foutch // Biotechnol. and Bioengineer. Symp. – 1983. – №. 13. – P. 41-52.
34. Борц, М.С. [Текст] / М.С. Борц, И.Д. Сильченко, Т.С. Гуревич // Гидролиз и лесохимическая промышленность. – 1983. – № 5. – С.5,7,8.
35. Бейсиков, Т. [Текст] / Т. Бейсиков // Гидролиз и лесохимическая промышленность. – 1980. – № 3. – С. 21-23.
36. Дуаренбеков, Б.Д. [Текст] / Б.Д. Дуаренбеков // Гидролиз, и лесохимическая промышленность. – 1982. – № 8. –С. 9-11.
37. Бейсиков, Т. [Текст] / Т. Бейсиков, М.С. Ержанова, Д.В. Сокольский // Гидролиз, и лесохимическая промышленность. – 1983. – № 5.–С.9-11.
38. Пат. 2556344 Франция, МПК С 07 D 307/50. Procédé de production de furfural et d'hydroxyméthyl-5-furfural et de dérivés hydrogénés correspondants [Text] / M. Durand-Pinchard. – опубл. 15.06.2006.
39. Harkonen, M. [Text] / M. Harkonen, P. Nuojus. // Kemia-Kemi. – 1980. – Vol. 7. – № 3. – P. 98-101.
40. Wayman, M. [Text] / M. Wayman, S. Tsuyuki // Biotechnol. and Bioeng. Symp. – 1985. – № 15. – P. 167-177.
41. Poller, S. [Text] / S. Poller, E. Miller // Chem. Techn. (DDK). – 1985. – Bd 37. – № 12. – P. 517-520.
42. Перникис, Р.Я. Перспективы использования древесины в качестве органического сырья [Текст] / Р.Я. Перникис. – Рига, 1982. –С. 161-170.

43. Бычков, Б.П. Химия неопределенных соединений [Текст] / Б.П. Бычков, В.В. Соловьев, П.К. Чернова // Тез. докл. Всесоюз. конф., посвящ. памяти А.М. Бутлерова (1828–1886). – Казань, 1986. – Ч. 3. – С. 125.
44. Yermakov, Yu.I. [Text] / Yu.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov // J. Mol. Catal. – 1980. – Vol. 9. – № 1. – P. 13-40.
45. Амаркулов, Т.О. Гидрирование под давлением водорода [Текст] / Т.О. Амаркулов, Д.В. Сокольский. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 192 С.
46. Ермаков, Ю.И. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе [Текст] / Ю.И. Ермаков, В.А. Захаров, Б.Н. Кузнецов. – Новосибирск, 1980.
47. Yermakov, Yu.I. Catalysis by supported complexes [Text] / Yu.I. Ermakov, B.N. Kuznetson, B.A. Zakharov. – Amsterdam; Oxford: New York: Elsevier sci. publ. co., 1981. – 552 p.
48. Кожевников, И.В. Катализ гетерополисоединениями [Текст] / И.В. Кожевников. – М.: Знание, 1986. – 32 с.
49. Льюис, Дж.Е. [Текст] / Дж.Е. Льюис, Г. Чай-Янн // Докл. V Международный симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. – Новосибирск, 1986. – Т. 1. – С. 107-133.
50. Kuznetsov, B.N. [Text] / B.N Kuznetsov, O.N. Kitnkhai, D. Gutschick // Z. anorg. allg. Chem. – 1982. – Bd. 493. – № 10. – P. 149-157.
51. Aliev, S.M. [Text] / S.M. Aliev, V.D. Sokolovskii, A.N. Startsev, B.N. Kuznetsov // React. Kinet. and Catal. Lett. – 1983. – Vol. 22. – № 1/2. – P. 133-137.
52. Лисичкин, Г.В. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. [Текст] / Г.В. Лисичкин, А.Я. Юффа. – М.: Химия, 1981. – 160 с.
53. Вольпин, М.Е. Механизм катализа [Текст] / М.Е Вольпин, Ю.Н. Новиков. – Новосибирск: Наука, 1984. – Ч. 2. – С. 100-112.
54. Кабанов, В.А. [Текст] / В.А. Кабанов, В.И. Сметанюк // Докл. V Международный симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. – Новосибирск, 1986. – Т. 2. – С. 3-24.
55. Помогайло, А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплекс-ные

- катализаторы [Текст] / А.Д. Помогайло. – М.: Наука, 1988. – 303 с.
56. Кузнецов, Б.И. [Текст] / Б.И. Кузнецов, Ю.И. Ермаков, Ю.А. Рындин // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22. – № 5. – С. 1200.
57. Кузнецов, Б.И. [Текст] / Б.И. Кузнецов, В.К. Дуплякин, В.И. Ковальчук // Кинетика и катализ. – № 6. – С. 1484.
58. Yermakov, Yu.I. [Text] / Yu.I. Yermakov, A.N. Startsev, B.N. Kuznetsov, V.A. Burmistrov // React. Kinet. and Catal. Lett. – 1980. – Vol. 14. – № 2. – P. 155-160.
59. Kuznetsov, B.N. [Text] / B.N. Kuznetsov, Yu.I. Yermakov, A.N. Startsev, V.A. Burmistrov // The 6th - Japan.-Sov. catalysis seminar. – Osaka, 1981. – P. 76-87.
60. Ионе, Г.К. Полифункциональный катализ на цеолитах [Текст] / Г.К. Ионе. – Новосибирск: Наука, 1982. – 271 с.
61. Whyte, T.E. [Text] / T.E. Whyte, R.A. Dalla Bella // Catal. Rev. – 1982. – Vol. 24. – № 4. – P. 567-598.
62. Mathewa, J.F. [Text] / J.F. Mathewa, M.G. Tepylo, R.L. Eager // Can. J. Chem. Eng. – 1985. – Vol. 63. – № 4. – P. 686-689.
63. Musca, G. [Text] / G. Musca, G. Pop, R. Giurca // Rev. Chim. (RSR). – 1985. – Vol. 36. – № 7. – P. 589-593.
64. Пат 4138440 США, МПК С 07 С 1/24. Conversion of liquid alcohols and ethers with fluid mass of 2SM-S type catalyst [Text] / C.D. Chang, S.M. Yacob, A.J. Silvestry. – опубл. 06.02.1979.
65. Vereshchagin, S.N. [Text] / S.N. Vereshchagin, A.G. Anshits, V.D. Sokolovskii // React. Kinet. and Catal. Lett. – 1981. – Vol. 18. – № 1/1. – P. 139-142.
66. Миначев, Х.М. [Текст] / Х.М. Миначев, Н.Я. Усачев, В.Н. Удут, Ю.С. Ходаков // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – № 3. – С. 385-404.
67. Dry, M.E. [Text] / M.E. Dry // Catalysis. – N.Y.: Beinhold Publishing Corp., 1988. – P. 160-251.
68. Шелдон, Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа [Текст] / Р.А. Шелдон. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
69. Судзуки, Т. [Текст] / Т. Судзуки // Ками парупу, J. Jap. Pap. Assos. – 1982. – Vol. 32. – № 2. – P. 10-14.

70. Prokopowski, P. [Text] / P. Prokopowski // *Wochenbl. Papierfarb.* – 1982. – Bd. 110. – № 6. – P. 181-185.
71. Janson, J. [Text] / J. Janson // *Kemia-Kemi.* – 1984. – Vol. 11. – № 5. – P. 348-351.
72. Keineso, E. [Text] / E. Keineso, P. Iglesias, F. Sanches // *Invest. y. techn. pap.* – 1981. – Vol. 18. – № 70. – P. 911-929.
73. Virkola, N.E. [Text] / N.E. Virkola // *TAPPI.* – 1981. – Vol. 64. – № 6. – P. 51-53.
74. Бутко, Ю.Г. [Текст] / Ю.Г. Бутко, А.И. Новикова, С.С. Маховер, В.И. Виноградова // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Основные направления и координация работ в области химии древесины и целлюлозы до 2000 года». – М., 1988. – Ч. 1. – С. 118-121.
75. Palenius, I. [Text] / I. Palenius // *Papier (BRD).* – 1982. – Bd.36. – №10A. – P. 13-19.
76. Drasen, E. [Text] / E. Drasen // *Ibid.* – P. 19-25.
77. Иоффе, Л.О. Проблемы комплексного использования древесного сырья [Текст] / Л.О. Иоффе // Тез. докл. Всесоюз. конф. – Рига, 1984. – С. 188-189.
78. Кротов, В.С. [Текст] / В.С. Кротов, Т.Ф. Лавриенко // *Бумажная промышленность.* – 1985. – № 6. – С. 10-12.
79. Solantausta, Y. [Text] / Y. Solantausta, P. McKeough // *Bioenergy-84. V.3: Biomass conversion: proc. int. conf. on Bioenergy.* – L.: Elsevier, 1985. – P. 1-8.
80. Mao-Young, M. [Text] / M. Mao-Young, W.R. Camplei, R. Kencki // *Chem. future: Proc. 29th IUPAC congr., Cologne.* – Oxford ets., 1984. – P. 347-354.
81. Дерманов, Н.К. Исследование и комплексное использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства [Текст] / Н.К. Дерманов, А.М. Буренин, Г.А. Фофанова // Тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф. – Архангельск, 1983. – С. 115
82. Денисов, В.В. [Текст] / В.В. Денисов, И.М. Викулов, Е.А. Власов // Тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф. – Архангельск, 1983. – С. 116-117.
83. Непепин, Ю.Н. [Текст] / Ю.Н. Непенин, Н.П. Старостенко, Н.А. Мапупова,

- Н. А. Суворова // Бумажная промышленность. – 1985. – №2. – С. 4-5.
84. Непенин, Ю.Н. [Текст] / Ю.Н. Непенин, Н.П. Старостенко, И.А. Сапунова, Н.А. Суворова // Бумажная промышленность. – 1985. – №4. – С. 7-8.
85. Пат. 4323366 США, МПК D 21 C 11/04. Process for catalyzing reduction in a kraft recovery boiler [Text] / H.W. Nelson. – опубл. 06.04.1982.
86. Гугнин, М.Ю. [Текст] / М.Ю. Гугнин, Ю.А.Малков, Ю.Н. Непенин // Бумажная промышленность. – 1984. – № 3. – С. 6-7.
87. Бойлс, Д. Биоэнергия: технология, термодинамика, издержки [Текст] / Д. Бойлс. – М.: Агропромиздат, 1987. – 152 с.
88. Шмига, В. Биотехнологическая переработка щелоков в целлюлозно-бумажной промышленности [Текст] / В. Шмига. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 48 с.
89. Евилевич, А.В. Безотходное производство в гидролизной промышленности [Текст] / А.В. Евилевич, Е.И. Ахмина, М.И. Распин. – М.: Лесная промышленность, 1982. – 182 с.
90. Чудаков, М.И. Промышленное использование лигнина [Текст] / М.И. Чудаков. – М.: Лесная промышленность, 1983. – 200 с.
91. Тарабанько, В.Е. [Текст] / В.Е Тарабанько, Г.Р. Гульбис, Е.В. Шевцов // VII Всесоюзная конференция по химии и использованию лигнина: Тез. докл. – Рига, 1987. – С. 213-214.
92. Тарабанько, В.Е. [Текст] / В.Е Тарабанько, Б.Н. Кузнецов // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Основные направления и координация работ в области химии древесины и целлюлозы до 2000 года». – М., 1988. – Ч. 1 – С. 121-123.
93. Щипко, М.Л. [Текст] / М.Л. Щипко, Н.А. Ажищев, С.Л. Грицко, Б.И. Кузнецов // ХТТ. – 1986. – № 4. –С. 119-123.
94. Левин, Э.Д. [Текст] / Э.Д Левин // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. – Рига, 1982. – С. 201-210.
95. Репях, С.М. [Текст] / С.М. Репях // Химия и химическая технология древесины. – Л., 1985. – С. 12-77.

96. А.с. 927876 СССР, МКП D 21 C 11/06. Способ регенерации химикатов из дымовых газов сульфатно-целлюлозного производства [Текст] / Н.К. Дерманов, А.И. Торд, А.В. Наумов – опубл. 10.03.1985.
97. Бойлс Д. Биоэнергия: технология, термодинамика, издержки: Пер. с англ. – М.: Агропромиздат, 1987. – 150 с.
98. Frostell, B. [Text] / B. Frostell // 69 Annu. meet, techn. sec. can. pulp, and pap. assoc. – Montreal ets., 1983. – P. 209-216.
99. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Яценкова О.В., Шарыпова В.И. Новые гетерогенно-каталитические методы конверсии лигноцеллюлозной биомассы в химические продукты // Известия Российской Академии наук Серия химическая. – 2013. - № 7. – С. 1493 – 1502.
100. Coughlin, R.W. [Text] / R.W. Coughlin, F. Davoudzadeh // Nature. – 1983. – Vol. 303. – № 5920. – P. 789-791.
101. Zakharov, A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I., Prusov A.N., Girichev G.V. // J. Molecular Liquid. – 2003. – № 103 -104 . P. 161 -167.
102. Cha, W. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for aqueous analysis of nanogram-level N-nitrosodimethylamine/ W. Cha, P. Fox, B. Nalinakumari //Anal. Chim. Acta. – 2006. – V. 566. – P. 109–116.
103. Торгун, И.Н. Лён в пороховой промышленности [Текст] / И.Н. Торгун, В.П. Никишов, А.Г. Захаров и др. – М.: 2015. – 248 с.
104. Бочек, А.М., Калюжная Л.М. // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – № 6 . – С . 1007–1011.
105. Пелипец, О.В., Воронова М.И., Прусов А.Н., Захаров А.Г., Гиричев Г.В. // Журнал физической химии. – 2001. – Т.75. – № 12. – С. 2202 – 2205.
106. Прусов, А.Н., Радугин М.В., Лебедева Т.Н. и др. Теоретический аспект процессов взаимодействия воды с целлюлозой // Боеприпасы. – 2010. – № 2. – С. 48 – 53.
107. Dong Nam Shin, Jan W. Wijnen, Jan B.F.N. Engberts, fnd Akihiro Wakisaka. // J. Phys. Chem. B 2001. Vol. 105. P. 6759 - 6762.
108. Yoshikata Koga, Yasutoshi Kaasahara, Kasumi Yoshino, Keiko Nishikawa. // J.

- of Solution Chemistry. 2001. Vol. 30, N 10. P. 885 - 893.
109. Прусов А.Н., Радугин М.В., Прусова С.М. и др. О процессах взаимодействия растворителей с целлюлозой // Боеприпасы. - 2009. - № 1. - С. 39 - 44.
 110. Захаров А.Г., Прусов А.Н. Закономерности формирования структуры в процессе переработки целлюлозы и ее производных в присутствии жидкости // Научные основы химической технологии углеводов. Под ред. А.Г. Захарова - М.: ЛКИ, 2008. - С. 155 - 221.
 111. Серков А.Т. О получении щелочной целлюлозы. // Химические волокна. - 2000. - № 2. - С. 11-14.
 112. Пат. РФ № 2318940, МПК D21C3/00, 21C3/04. / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, О.А. Носкова. - Оpubл. 10.03.2008.
 113. Голубев А.Е. Альтернативное сырье для получения нитроцеллюлозы // Боеприпасы и спецхимия. - 2009. - № 1. - С. 123 - 127.
 114. Michel J.M. Ebekamp // TRENDS in Biotechnology. Vol. 20, № 3. June 2002.
 115. Zakharov A.G., Prusov A.N. In the book: Chemistry of Polysaccharides / Editor: Gennady E. Zaikov. Copyright 2005 by Koninklijke Brill NV, Leiden. The Netherlands. Koninklijke Brill NV incorporates the imprints Brill Academic Publishers, Vartinus Nijhooff Publishers and VSP. P. 150 - 220.
 116. Волкова И.Ю. Закономерности каталитической делигнификации льняного волокна // Дисс. ... канд. хим. наук. – Иваново. –2004. –134 с.
 117. Косая, Г.С. Основные проблемы интенсификации производства сульфатной целлюлозы [Текст] / Г.С. Косая // Бумажная промышленность. – 1963. – Т. 38. – № 11. – С. 10–16.
 118. Diaconescu, V. Chimismul de zincare a sulfatului in lumina cercetarilor actuale [Text] / V. Diaconescu // Celuloza si hirtie. – 1964. – Vol. 13. – №5-6. – P. 189–200.
 119. Чиркин, Г.С. Восстановительно-окислительные реакции при щелочных варках древесины [Текст] / Г.С. Чиркин, Д.В. Тищенко // Журнал прикладной химии. – 1962. – Т. 35. – №1. – С.153–159.

120. Непенин, Ю.Н. Поведение углеводных компонентов древесины в процессе щелочной варки с добавкой восстановителей [Текст] / Ю.Н. Непенин, Г.А. Пазухина // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 1967. – Vol. 1. – P. 85–111.
121. Diaconescu, V. Stadiul actual in dezincrustarea cu polisulfuri [Text] / V. Diaconescu, I. Costan // *Celuloza si hirtie*. – 1970. – Vol. 19. – №4. – P.121–131.
122. Иванова, И.С. Получение полисульфидной целлюлозы и ее применение в производстве бумаги и картона [Текст] / И.С. Иванова, Н.С. Зонов, А.В. Килипенко // *Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация. ВНИПИЭИлеспром*. – М.: 1983. – Вып. 1. – С. 52.
123. Holton, H.H. Soda additive Softwood pulping [Text] / H.H. Holton // *Pulp and Paper Magazine of Canada*. – 1977. – Vol. 78. – № 10. – P. 19–24.
124. Holton, H.H. Kraft pulping with anthraquinone [Text] / H.H. Holton, F.L. Chapman // *TAPPI*. – 1977. – Vol. 60. – № 11. – P. 121–125.
125. Шевченко, С.М. Химия антрахиноновой варки: Обзор [Текст] / С.М. Шевченко, И.П. Дейнеко // *Химия древесины*. – 1983. – Т. 10. – № 6. – С. 3–32.
126. Basta, J. Sodium hydroxide cooking with addition of anthraquinone [Text] / J. Basta, O. Samuelson // *Svensk Papperstidning*. – 1981. – Vol. 84. – № 12. – P. R79–R83.
127. Тенденции в области делигнификации древесины [Текст] / Э.И. Чупка, Г.И. Стромская, А.Н. Заказов и др. // *Целлюлоза, бумага и картон: Обзорная информация*. – М.: ВНИПИЭИлеспром, 1986. – Вып. 13. – С. 60.
128. Литовски, З. Щелочная варка соломы с добавками [Текст] / З. Литовски, Т. Божкова // *Целлюлоза и хартия*. – 1982. – Т. 13. – №3. – С. 21–22.
129. Лигнины: Структура, свойства и реакции [Текст] / Под ред. Сарканена К.В., Людвиг К.Х. Пер. с англ. – М.: Лесная промышленность. – 1975. – 632с.
130. Грушников, О.П. Достижения и проблемы химии лигнина [Текст] / О.П. Грушников, В.В. Елкин. – М.: Наука. – 1973. – 296 с.

131. Фенгел, Д. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции [Текст] / Д. Фенгел, Г. Вегенер. – М.: Лесная промышленность. – 1988. – 512 с.
132. Merewether, J.W. Lignin-carbohydrate complex in wood [Text] / J.W. Merewether // *Holzforschung*. – 1957. – Bd. 11, H. 1. – S. 65–80.
133. Bjorkman, A. Finely divided wood. III. Extraction of lignin-carbohydrate complexes with neutral solvents [Text] / A. Bjorkman // *Svensk Papperstidn.* – 1956. – Vol. 59. – P. 243–251.
134. Brownell, H.H. Spruce milled wood lignin and lignin-carbohydrate complex: molecular size and frequency of lignin-carbohydrate lineages [Text] / H.H. Brownell // *TAPPI*. – 1970. – Vol. 53. – №7. – P. 1278–1281.
135. Brownell, H.H. Stability of the lignin-carbohydrate complex [Text] / H.H. Brownell // *TAPPI*. – 1971. – Vol. 54. – №1. – P. 66–71.
136. Untersuchung des Bindungscharakters des Lignin-Saccharid-Komplexes, isoliert aus methylliertem Holz [Text] / B. Kosikova, J. Policin, M. Dandarova-Vasatkova et al. // *Holzforschung*. – 1969. – Bd. 23, H. 2. – S. 43–47.
137. Kosikova, B. Isolation of the lignin-carbohydrate complex [Text] / B. Kosikova, J. Policin, M. Dandarova-Vasatkova // *Holzforschung*. – 1969. – Vol. 23, H. 2. – P. 37–43.
138. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы [Текст] / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность. – 1978. – 368 с.
139. Harkin, J.M. Methods of Attacking the Problems of Lignin Structure, in «Recent Advances in Phytochemistry» [Text] / J.M. Harkin. – New York – 1969. – Vol. 2.
140. Ramalingan, K.V. Aspects of Industrial chemistry of cellulose–1 [Text] / K.V. Ramalingan – *Man-made textiles in India*. – Vol. 24. – P. 198–208.
141. Samuelson, O. The impact of polysaccharide chemistry on the wood pulp industry [Text] / O. Samuelson // Reprinted from 27 th International congress of Pure and Applied Chemistry. – Pergamon Press. – Oxford and New York. – 1980. – P. 291–298.

142. MacLeod, M. International participation sparks discussion at wood chemistry meet [Text] / M. MacLeod // Pulp and Pap. Can. – 1976. – Vol. 77. – №11. – P.76–79.
143. Kleinert, T.N. Alkaline pulping studies. VI. Discussion of results and of the principles of rapid delignification [Text] / T.N. Kleinert // TAPPI. – 1965. – Vol. 48. – №8. – P. 447–451.
144. Kleinert, T.N. Lignin preparations from rapid Kraft pulping [Text] / T.N. Kleinert // Pulp Paper Mag. Can. – 1966. – Vol. 67. – № 6.– T. 299 – T. 307.
145. Непенин, Ю.Н. Технология целлюлозы. [Текст] / Ю.Н. Непенин – М.: Лесная промышленность. – 1990. – 600 с.
146. Reactions of lignin during sulfate cooking. III. The splitting of aryl-alkyl ether bonds in milled wood lignin by alkali [Text] / J. Gierer, B. Lenz, I. Noren et al. // TAPPI. – 1964. – Vol. 47. – №4. – P.233–239.
147. Gierer, J. Zur spaltung β -Hydroxy-alkyl-arylathern durch Alkali [Text] / J. Gierer, I. Kunze // Acta Chem. Scand. – 1961. – Vol. 15. – №4. – P.803–807.
148. Gierer, J. Zur spaltung β -Hydroxy-alkyl-arylathern durch Alkali [Text] / J. Gierer, I. Noken // Acta Chem. Scand. – 1962. –Vol. 16. – № 7-8. – P. 1976–1988.
149. Gierer, J. The cleavage of β -mercaptoalkyl aryl ethers with alkali [Text] / J. Gierer, L.A. Smedman // Acta Chem. Scand. – 1964. – Vol. 18. – № 5. – P. 1244–1248.
150. The behavior of lignin in alkaline pulping. II. Model experiments with aryl β -aryl-alkyl ethers [Text] / E. Adler, I. Falkahag, J. Marton et al. / Acta Chem. Scand.– 1964. – Vol. 18. – № 5. – P. 1313–1314.
151. Gierer, J. Reactions of lignin during sulfate cooking. V. Model experiments on the splitting of aryl-alkyl ether linkages by 2n NaOH and by white liquor [Text] / J. Gierer, B. Lenz, H.H. Wallin // Acta Chem. Scand. – 1964. – Vol. 18.– № 6. – P. 1469–1476.
152. Adler, E. Chim., Biochim., Lignine, Cellulose et Hemicelluloses [Text] / E.

- Adler // Grenoble. – 1964. – P. 73.
153. Enkvist, T. New information on the reactions of lignin in Kraft pulping [Text] / T. Enkvist, T. Ashorn, K. Hastbacka // *Puze Appl. Chem.* –1962. – № 5. – P. 177–195.
 154. Landucci, L.L. Quinones in alkaline pulping. Characterization of an anthrahydro-quinone-quinone methide intermediate [Text] / L.L. Landucci // *TAPPI.* – 1980. – Vol. 63. – №7. – P. 95–99.
 155. Lindeberg, O. Studies on the chemistry of delignification in alkaline media [Text] / O. Lindeberg // *Chem. Commun. Univ. Stockholm.* – 1979. – №6. – P. 1–51.
 156. Obst, J.R. Quinones in alkaline pulping. Ether cleavage of free phenolic units in lignin [Text] / J.R. Obst, L.L. Landucci, N. Sanyer // *TAPPI.* – 1979. – Vol. 62. – № 1. – P.51–59.
 157. Gierer, J. Alkaline delignification in the presence of antra-quinine / anthrahydroquinone [Text] / J. Gierer, O. Lindeberg, I. Noren // *Holzforschung.* – 1979. – Bd. 33. – H.6. – P. 213–214.
 158. A mechanism for the delignifying effect of anthraquinone in soda pulping. [Text] / H. Aminoff, G. Brunow, G.E. Miksche et al. // *Paperi ja Puu.* – 1979. – Vol.61. – № 6-7. – P. 441–442.
 159. Obst, J.R. Effect of quinones and amines on the cleavage rate of β -0-4 ethers in lignin during alkaline pulping [Text] / J.R. Obst, N. Sanyer // *TAPPI.* – 1980. – Vol. 63. – №7. – P. 111–114.
 160. Nomura, Y. Quinone additive cooking [Text] / Y. Nomura // *Japan TAPPI.* – 1980. – Vol. 34. – №1. – P. 50–55.
 161. Brunow, G. Cleavage of β -aryl ether bonds in phenolic lignin model compounds with anthraquinone and anthrone [Text] / G. Brunow, K. Poppius // *Acta Chem. Scand.* – 1982. – Vol. B36. – № 6. – P. 377–379.
 162. Gierer, J. Chemistry of delignification [Text] / J. Gierer // *EUCEPA Symposium Helsinki.* –1980. – Vol. 1. – Paper 2. – P. 2:1–2:31.

163. Gierer, J. The chemistry of delignification. 1 [Text] / J. Gierer // *Holzforschung*. – 1982. – Bd. 36. – H. 1. – P.43–51.
164. Чупка, Э.И. Стабилизация углеводов при щелочной варке древесины с антрахиноном и полисульфидом [Текст] / Э.И. Чупка, С.И. Жирнова, И.В. Ушакова // *Химия природных соединений*. – 1987. – №1. – С. 133-135.
165. Шевченко, С.М. Химия антрахиноновой варки [Текст] / С.М. Шевченко, И.П. Дейнеко // *Химия древесины*. – 1983. – № 6. – С. 3-32.
166. Abbot, J. The influence of a second additive on the catalytic action of anthraquinone during delignification [Text] / J. Abbot, H. Bolker H. // *Svensk papperstidn.* – 1984. – Bd. 87. – № 2. – P. 69-73.
167. Gratzl, J.S. The reaction mechanisms of anthraquinone in alkaline pulping [Text] / J.S. Gratzl // *EUCEPA Symposium, Helsinki*. – 1980. – Vol. 2. – Paper 12. – P. 1-27.
168. Kleppe, P. A mill trial with addition of small amount of anthraquinone to kraft and polysulphite pulping [Text] / P. Kleppe // *EUCEPA Symposium, Helsinki*. – 1980. – Vol. 2. Paper 13. – P. 1-13.
169. Yamaguchi, A. Operating experience with the MOXY process and quinoid compounds [Text] / A. Yamaguchi // *TAPPI*. – 1983. – Book 2. – P. 544-548.
170. Накано, Д. Щелочная варка с добавлением хиноновых соединений [Текст] / Д. Накано // *Ками парупу гидзюцу таймусу. Pulp and Pap. Eng.* – 1978. – Т. 21. – № 9. – С 1-7.
171. Fleming, B. Soda pulping with anthraquinone - a mechanism [Text] / B. Fleming, G.L. Kubes, I.M. MacLeod // *TAPPI*. – 1978. – Vol. 61. – № 6. – P. 43-45.
172. Algar, W.H. The mechanism of soda-quinone pulping [Text] / W.H. Algar, A. Farrington, B. Jessup // *Appita*. – 1979. – Vol. 33. – № 1. – P. 33-37.
173. Fleming, B.I. Polarographic analysis of soda-anthraquinone pulping liquor [Text] / B.I. Fleming, G.J. Kubes, J. M. MacLeod // *TAPPI*. – 1979. – Vol. 62. – № 7. – P. 55-58.

174. Kubes, G.J. Alkaline pulping with additives [Text] / G.J. Kubes, B.I. Fleming, I.M. Bolker, H.I. MacLeod // Wood Sci. and Technol. – 1980. – Vol. 14. – № 3. – P. 207-228.
175. Hocking, M.B. An investigation of anthraquinone-catalysed alkaline pulping via component modeling and ESR experiments [Text] / M.B. Hocking, H.L. Bolker, B.J. Fleming. // Canad. J. Chem. – 1980. – Vol. 58. – № 18. – P. 1983-1992.
176. MacLeod, M. Yellow magic - anthraquinone pulping appears poised for success [Text] / M. MacLeod // Pulp and Paper Mag. Canada. – 1979. – Vol. 80. – № 12. – P. 54-56.
177. Fleming, B.L. Sulfide as a reducing agent in kraft delignification [Text] / B.L. Fleming, P.I. Bolker, G.J. Kubes // TAPPI. – 1980. – Vol. 63. – №11. – P. 73-77.
178. Gierer, J. Beitrage zur Chemie des olkalischen Holzaufschlusses [Text] / J. Gierer, I. Noren // Papier. – 1981. – Jg, 35, H. 10A. – P. 18-24.
179. Branow, G. A kinetic study on the mechanism of β -O-4 ether cleavage in soda-anthraquinone pulping [Text] / G. Brunow, K. Poppius // Paperi ja Puu. – 1981. – T. 63. – № 12. – P. 783-785.
180. Saka, S. Fiber surface structure, and fiber liberation in sodaanthraquinone kraft and, soda pulps as determined by conventional electron microscopy [Text] / S. Saka, R. Thomas // Wood and Fiber. – 1982. – Vol. 14. – № 2. – P. 144-158.
181. Saka, S. Topochemistry of delignification in Douglas-fir wood with soda, soda-anthraquinone, and kraft pulping as determined by SEM-EDXA [Text] / S. Saka, R.J. Thomas, J.S. Gratzl, D. Abson // Wood Sci. and Technol. – 1982. – Vol. 16. – № 2. – P. 139-152.
182. Сравнительное исследование отработанных щелоков при делигнификации с добавками антрахинона [Текст] / Б.Д. Богомолов, О.Ф. Горбунова, В.С. Буцаленко и др. // Химия древесины. – 1986. – № 5. – С. 48-53.
183. Малков, Ю.А. Окислительно-восстановительное превращение серосодержащих компонентов варочных растворов при щелочных варках древесины [Текст] / Ю.А. Малков, Ю.Н. Непенин, В.В. Домницкий // Изв. вузов. Лесной журнал. – 1979. – № 5. – С. 85-90.

184. Домницкий, В.В. Изучение способа полисульфидной варки целлюлозы из лиственничной древесины с электрохимическим окислением белого щелока [Текст]: Дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. – Л., 1979. – 174 с.
185. Olson, J.E. Inorganic reactions during polysulfide cooking [Text] / J.E. Olson, O. Samuelson // Svensk papperstidn. – 1966. – Bd. 69. – № 20. – P. 703-710.
186. Ahlgren, P. Reactions of cellobiose or hydrocellulose in polysulphide cooking liquor [Text] / P. Ahlgren, A. Ishizu, O. Theunder, I. Szabo // Svensk Papperslitr. – 1968. – Bd. 71. – № 9. – P. 355-357.
187. Alfrendsson, B. Carboxyl end groups in sulphate and polysulphide pulps [Text] / B. Alfrendsson, O. Samuelson, B. Sandstig // Svensk Papperstidn. – 1963. – Vol. 66. – № 18. – P. 703-706.
188. Myao, S. Studies on polysulphide cooking stabilization of hemicellulose to hot [Text] / S. Myao, I. Nakano, G. Takatsyra // J. Jap. Wood Research Soc. – 1967. – № 13. – P. 202.
189. Гугнин, М.Ю. К вопросу о механизме действия антрахинона при щелочной варке [Текст] / М.Ю. Гугнин, Ю.А. Малков, Ю.Н. Непенин // Химия древесины. – 1983. – № 3. – С. 43-46.
190. Эфрос, Л.С. Химия и технология промежуточных продуктов [Текст] / Л.С. Эфрос, М.В. Горелик. – Л.: Химия, 1980. – 584 с.
191. Ковалевская, Р.Н. Применение антрахинона и родственных соединений в качестве добавок при щелочной делигнификации древесины [Текст] / Р.Н. Ковалевская, Ю.А. Бойко, М.А. Иванов // Химия древесины. – 1981. – № 2. – С. 7-19.
192. Lindenfors, S. Additives in alkaline pulping - what reduces what? [Text] / S. Linderfors // Svensk papperstidn. – 1980. – Bd. 83. – №6. – P. 165-173.
193. Lowendahl, L. Carbohydrate stabilization during kraft cooking with addition of anthraquinone [Text] / L. Lowendahl, O. Samuelson // Svensk papperstidn. – 1977. – Bd. 80. – № 17. – P. 549-551.

194. Сергеев, А.Д. Кинетика превращений и механизма ускоряющего действия антрахинона на щелочную варку древесины [Текст] / А.Д. Сергеев, Т.М. Рыкова // Бумажная промышленность. – 1986. – № 6. – С. 13-15.
195. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
196. Landucci, L.L. Quinones in alkaline pulping. Characterization of an anthrahydro-quinone-quinone methide intermediate [Text] / L.L. Landucci // TAPPI. – 1980. – Vol. 63. – № 7. – P. 95-99.
197. Gierer, J. Alkaline delignification in the presence of anthraquinone/anthrahydroquinone [Text] / J. Gierer, O. Lindeberg, I. Noren // Holzforschung. – 1979. – Bd. 33. – № 6. – P. 213-214.
198. Люблин, В.С. Об эффективности водно-спиртовой варки целлюлозы [Текст] / В.С. Люблин, Л. Баранова, Э.И. Гермер // Бумажная промышленность. – 1988. – С. 16-17.
199. Макконен, И. Влияние состава гемицеллюлоз на свойства сосновых целлюлоз с точки зрения технологии бумаги [Текст] / И. Макконен. – Хельсинки, 1970. – 72 с.
200. Макушин, Е.М. Двухступенчатая варка осины [Текст] / Е.М. Макушин // Целлюлоза, бумага и картон. – М.: ВНИИЭИлеспром, 1973. – № 23. – С. 7.
201. Малинен, Р. Реакции углеводов [Текст] / Р. Малинен, Э. Шестрем // Химия древесины. – М.: Лесн. пром-сть, 1982. – С. 138-153.
202. Малков, Ю.А. Полисульфидная варка целлюлозы [Текст] / Ю.А. Малков, Е.И. Азаренкова, Л.А. Рохлова // Бумажная промышленность. – 1983. – № 5. – С. 17-19.
203. Вацуро, К.В. Именные реакции в органической химии [Текст] / К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко. – М., 1976. – 528 с.
204. Bach, B. Neue Moglichkeiten zur Kohlenhydratstabilisierung im alkalische Holzaufschluss [Text] / B. Bach, G. Fiehn // Zellstoff und Papier. – 1972. – Jg. 21. – H. 1. – P. 3-8.

205. Фенгел, Д. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции [Текст] / Д. Фенгел, Г. Вегнер. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 597 с.
206. Непенин, Ю.Н. Производство сульфатной целлюлозы [Текст] / Ю.Н. Непенин. – М.: Лесная промышленность, 1990. – Т. 2. – 597 с.
207. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3-х томах. Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов [Текст] – СПб.: ЛТА, 2002. – 420 с.
208. Vuorinen, T. Effect of solvents on the oxygen oxidation of polysaccharides [Text] / T. Vuorinen, E. Sjostrom // J. Wood Chem. Techol. – 1982. – Vol. 2. – № 2. – P. 129-145.
209. Samuelson, O. Carbohydrate reactions during alkaline cooking with addition of quinines [Text] / O. Samuelson // Pulp and Paper Mag. Canada. – 1980. – Vol. 81. – № 8. – P. 188-190.
210. Heikkila, H. Introduction of aldonic acid endgroups into cellulose by various oxidants [Text] / H. Heikkila, R. Sjostrom // Cellul. Chem, and Technol. – 1975. – Vol. 9. – № 1. – P. 3-11.
211. Ghosh, K.L. Quinone additives in soda pulping of hardwoods [Text] / K.L. Ghosh, V. Venkatesh, M.I. Chin // TAPPI. – 1977. – Vol. 60. – № 11. – P. 127-131.
212. Carlson, U. Influence of anthraquinone on the degradation of cellulose in alkaline media [Text] / U. Carlson, O. Samuelson // Svensk papperstidn. – 1979. – Vol. 82. – № 2. – P. 48-52.
213. Кожевников, Я.А. Двухступенчатая кислородно-щелочная делигнификация осиновой щепы. 1. Щелочная варка первой ступени с антрахиноном [Текст] / Я.А. Кожевников, В.М. Крюков, Б.И. Зубков // Химия древесины. – 1981. – № 6. – С. 19-22.
214. Гугнин, М.Ю. Влияние антрахинона на стабилизацию гемицеллюлоз при полисульфидной и полисульфатной варках целлюлозы из древесины сосны [Текст] / М.Ю. Гугнин, Н.А. Иванов // Химия, биохимия и использование

- гемицеллюлоз: Тез. докл. III Всесоюзн. конф. – Рига: Зинатне, 1985. – С. 123-124.
215. Lowendahl, L. Carbohydrate stabilization during soda pulping with anthraquinone [Text] / L. Lowendahl, O. Samuelson // TAPPI. – 1978. – Vol. 61. – № 2. – P. 19-21.
216. Lowendahl, L. Carbohydrate stabilization with anthraquinone during alkaline pulping [Text] / L. Lowendahl, O. Samuelson // Polymer Bull. – 1978. – Vol. 1. – № 3. – P. 205-210.
217. Arbin, F.L. Anthraquinone-induced scission of polysaccharide chains [Text] / F.L. Arbin, L.R. Schroeder, N.S. Thompson // TAPPI. – 1980. – Vol. 63. – № 4. – P. 152-153.
218. Samuelson, O. Spent liquors from sodium hydroxide cooking with addition of anthraquinone [Text] / O. Samuelson, L. Sjoberg // Cellul. Chem. and Technol. – 1978. – Vol. 12. – № 4. – P. 463-472.
219. Spencer, E.W. Effect of soda-anthraquinone pulping conditions on holocellulose fibers [Text] / E.W. Spencer // TAPPI Journal. – 1983. – Vol. 20. – № 2. – P. 85-88.
220. Holton, H.H. Better cooking with anthraquinone [Text] / H.H. Holton // Pulp and Pap. Int. – 1978. – Vol. 20. – № 9. – P. 49-52.
221. MacLeod, J.M. The carbohydrate composition of soda-additive pulps [Text] / J.M. MacLeod, H. Iwase, H.I. Bolker // TAPPI Journal. – 1984. – Vol. 67. – № 5. – P. 123-124.
222. Байклз, Н. Целлюлоза и ее производные [Текст] / Н. Байклз, Л. Сегал. – М., 1979. – Т 2. – 510 с.
223. Carlson, U. Quinones as additives during soda cooking [Text] / U. Carlson, O. Samuelson // J. Wood Chem. Technol. – 1981. – Vol. 1. – № 1. – P. 43-59.
224. Arbin, F.L. The effect of oxygen and anthraquinone on the alkaline depolymerization of amylose [Text] / F.L. Arbin, L.R. Schroeder, N.S. Thompson // Cellul. Chem. and Technol. – 1981. – Vol. 15. – № 5. – P. 523-534.

225. Wallis, A.F. Effect of anthraquinone on the alkaline degradation of polysaccharides [Text] / A.F. Wallis, R.H. Wearae // Wood and Pulp. Chem.: Int. Symp. – Vancouver: Techn. Pap., 1985. – P. 89-92.
226. Гермер, Э.И. Действие антрахинона на основных стадиях натронно-антрахинонной варки [Текст] / Э.И. Гермер, Н.Г. Галузин // Химия древесины. – 1982. – № 5. – С. 31-35.
227. Fleming, B.I. Soda pulping with nitrogenous redox catalysts [Text] / B.I. Fleming, G.J. Kubes, J.M. MacLeod, H.I. Bolker // TAPPI. – 1979. – Vol. 62. – № 6. – P. 57-60.
228. Kosikova, B. The effect of anthraquinone/anthrahydroquinone on the properties of lignin-saccharide bonds in alkaline pulping of wood [Text] / B. Kosikova, D. Joniak // 1st Bratislava Symposium on Saccharides. – Bratislava, 1981. – P. 154.
229. Obst, J.R. Quinones in alkaline pulping. Ether cleavage of free phenolic units in lignin [Text] / J.R. Obst, L.L. Landucci, N. Sanyer // TAPPI. – 1979. – Vol. 62. – №1. – P. 55-59.
230. Kosikova, B. The effect of anthraquinone on the reactivity of pulp components [Text] / B. Kosikova, J. Janson, O. Pekkala // Paperi ja Puu. – 1980. – T. 62. – № 4. – P. 229-230.
231. Cassidy, R.F. The reactions of radiolabeled anthraquinone with wood constituents in soda pulping [Text] / R.F. Cassidy, L.E. Falk, C.W. Dence // Svensk papperstidn. – 1981. – T. 84. – № 12. – P. 94R-99R.
232. Basta, J. Sodium hydroxide cooking with addition of anthraquinone [Text] / J. Basta, O. Samuelson // Svensk pappersforadlingstidskr – 1978. – T. 81. – № 9. – P. 285-290.
233. Gourang, L. Reduction products of anthraquinone. Soda-anthraquinone pulping of Norway spruce [Text] / L. Gourang, R. Cassidy, C.W. Dence // TAPPI. – 1979. – Vol. 62. – № 7. – P. 43-47.
234. Bronstad, J.O. Determination of trace amounts of 9,10-anthraquinone in aqueous system by differential pulse polarography [Text] / J.O. Bronstad, K.H. Schroeder, H.O. Friestad // Analyt. chim. Acta. – 1980. – Vol. 119. – № 2. – P. 243-249.

235. Mortimer, R.D. The analysis of anthraquinone in pulping liquors and pulp products by HPLC and TLC [Text] / R.D. Mortimer, B.I. Fleming // TAPPI. – 1981. – Vol. 64. – № 11. – P. 114-116.
236. Armentrout, D.N. Liquid chromatographic determination of anthraquinone in soda and kraft pulping liquors, pulp, air filters, and wastewater [Text] / D.N. Armentrout // TAPPI. – 1981. – Vol. 64. – № 9. – P. 165-169.
237. Nilsson, B.F. Determination of 9,10-anthraquinone and some derivatives in pulping liquors [Text] / B.F. Nilsson, O. Samuelson // J. Wood Chem. Technol. – 1982. – Vol. 2. – № 1. – P. 47-56.
238. Doyle, J.E. Colorimetric determination of anthraquinone in pulping liquor, pulps, and papers from anthraquinone-assisted pulping [Text] / J.E. Doyle, A.F. Wallis // Appita. – 1982. – Vol. 36. – № 2. – P. 122-125.
239. Harruff, L.G. Residual anthraquinone analysis by gas chromatography with electron capture detection [Text] / L.G. Harruff, M.A. Vazquez // TAPPI. – 1981. – Vol. 64. – №8. – P. 109-110.
240. Basta, J. Sodium hydroxide cooking with anthraquinone. 3. Pretreatment in presence of oxygen [Text] / J. Basta, O. Samuelson // Svensk papperstidn. – 1979. – T. 82. – № 11. – P. 337-344.
241. Surma-Slusarska, B. Catalyzed alkaline sulfur, free pulping [Text] / B. Surma-Slusarska, W. Surewicz // Przegl. papiern. – 1982. – T. 38. – № 1. – P. 3-6.
242. Samuelson, O. Influence of oxygen during soda cooking with anthraquinone addition [Text] / O. Samuelson, B. Wennergren // Cellul. Chem. and Technol. – 1979. – Vol. 13. – № 3. – P. 357-362.
243. Farrington, A. The effect of anthraquinone on the alkaline degradation of lignin: gel filtration studies [Text] / A. Farrington, P.F. Nelson, N. Vanderhoek // Appita. – 1979. – Vol. 32. – № 4. – P. 300-304.
244. Fullerton, T.J. Anthraquinone condensation products formed during pulping [Text] / T.J. Fullerton, B.I. Fleming // Svensk papperstidn. – 1980. – T. 83. – № 14. – P. 396-397.

245. Fullerton, T.J. Isolation of 3-guaiacylbenzanthrone from anthraquinone pulping liquors [Text] / T.J. Fullerton, S.P. Ahern // J. Chem. Soc, Chem. Commun. – 1979. – № 10. – P. 457.
246. Cameron, D.W. Formation of aryl benzantrones from anthraquinone-catalysed degradation of lignin [Text] / D.W. Cameron, E.L. Samuel // Tetrahedron Letters. – 1979. – № 32. – P. 3035-3036.
247. Fullerton, T.J. Formation of 3-guaiacylbenzanthrone by the reaction of reduced forms of anthraquinone with quinone methides [Text] / T.J. Fullerton, J.A. Hemmingson, G.J. Leary // J. Wood Chem. Technol. – 1982. – Vol. 2. – № 1. – P. 97-113.
248. Cameron, D.W. The effect of addition of quinonoid and hydroquinonoid derivatives in NSSC pulping [Text] / D.W. Cameron, A. Farrington, P.F. Nelson // Appita. – 1982. – Vol. 35. – № 4. – P. 307-315.
249. Cameron, D.W. Introduction of one-carbon units during anthraquinone-catalysed pulping of wood [Text] / D.W. Cameron // Tetrahedron Letters. – 1981. – Vol. 22. – № 19. – P. 1841-1842.
250. Дейнеко, И.П. Каталитическая активность при щелочной варке продуктов взаимодействия антрахинона с компонентами древесины [Текст] / И.П. Дейнеко, А.Б. Никандров, С.М. Шевченко // Химия древесины. – 1984. – № 2. – С. 113-114.
251. Ruoho, K. Improved stabilization of carbohydrates by the oxygenquinone system [Text] / K. Ruoho, E. Sjostrom // TAPPI. – 1973. – Vol. 61. – № 7. – P. 87-88.
252. Bihani, B. Carbohydrate stabilization in wood by quinones and oxygen [Text] / B. Bihani, O. Samuelson // Polymer Bull. – 1980. – Vol. 3. – № 8-9. – P. 425-430.
253. Fullerton, T.J. Soda pulping with anthrahydroquinone [Text] / T.J. Fullerton // Appita. – 1978. – Vol. 32. – № 2. – P. 117-118.
254. Fullerton, T.J. Soda-anthraquinone pulping. The advantages of using oxygen-free conditions [Text] / T.J. Fullerton // TAPPI. – 1979. – Vol. 62. – № 8. – P. 55-57.

255. Simard, G.L. The effect of reducing agents on anthraquinone pulping [Text] / G.L. Simard, J.M. Genco, K.E. Henrickson // TAPPI. – 1979. – Vol. 62. – N 5. – P. 91-92.
256. Pekkala, O. Some methods for acceleration of soda delignification. [Text] / O. Pekkala // EUCIPA Symposium. – Helsinki, 1980. – Vol. 2. – Paper 14. – P. 1-19.
257. Дейнеко, И.П. Изучение кинетики делигнификации древесины в присутствии антрахинона [Текст] / И.П. Дейнеко, А.Б. Никандров // Химия древесины. – 1987. – № 2. – С. 44-50.
258. Гермер, Э.И. Исследование эффективности действия антрахинона при получении натронных целлюлоз глубокой степени делигнификации [Текст] / Э.И. Гермер, Ю.Г. Бутко, П. Вандельт // Химия древесины. – 1983. – №5. – С. 38-42.
259. Lynda, G. Low-kappa pulping without capital investment: using anthraquinone for low-kappa pulping [Text] / G. Lynda, S. Pitl, Y. Pitl // TAPPI Journal. – 1987. – Vol. 70. – № 7. – P. 95-100.
260. Abbot, J. The significance of the square root relationship during alkaline delignification processes [Text] / J. Abbot // Appita. – 1991. – Vol. 44. – № 1. – P. 21-24.
261. Werthemann, D.P. Sulfide and anthraquinone-like catalysts delignify wood via different chemical mechanisms in alkaline pulping [Text] / D.P. Werthemann // TAPPI. – 1982. – Vol. 65. – № 7. – P. 98-101.
262. Werthemann, D.P. Wood and process-independent parameter for measuring the efficacy of anthraquinone - like additives in soda pulping [Text] / D.P. Werthemann, O.I. Pekkala // Trans.tcchn. sect. – 1980. – Vol. 6. – № 3. – P. 77-81.
263. Bolker, H.I. Kinetics and chemistry of alkaline delignification [Text] / H.I. Bolker, J. Abbot // International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Japan, 1983. – Vol. 5. – P. 12-18.
264. Ерофеев, Б.В. Кинетика гомогенного катализа [Текст] / Б.В. Ерофеев. – Минск, 1977. – 320 с.

265. Wandelt, P. Katalizowane alkaliczne roztwarzanie bezsiarkowe. Matematyczna interpretacja wpływu dawki katalizatora [Text] / P. Wandelt // Prz. pap. – 1981. – Vol. 37. – № 1. – P. 8-9.
266. Колесников, С.В. Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах [Текст] / С.В. Колесников. – Новосибирск: СибАК, 2014. – 110 с.
267. Пат. 4122671 США, МПК С 06 D 5/04. Ruthenium and iridium or platinum catalyst [Text] / W.E. Armstrong. – опубл. 26.10.1962.
268. Пат. 2149139 РФ, МПК С 01 С 11/00. Способ превращения гидразинов в аммиак или аммиаки соответствующие амины (варианты) [Текст] / Р.У. Джонсон, Б.С. Дефео, Ф.С. Лаптон. – опубл. 20.05.2000.
269. Пат. 5498401 США, МПК В 01 J 23/44. Disposal of hydrazine propellants [Text] / R.W. Johnson, B.S. De Feo, F.S. Lupton. – опубл. 12.03.1996.
270. Пат. 2338278 РФ, МПК G 21 F 9/28. Способ химической дезактивации оборудования атомных электрических станций [Текст] / А.К. Андрианов, Б.А. Гусев, В.В. Кривобоков. – опубл. 10.11.2008.
271. Пат. 2340967 РФ, МПК G 21 F 9/28. Способ химической дезактивации оборудования атомных электрических станций [Текст] / А.К. Андрианов, Б.А. Гусев, В.В. Кривобоков. – опубл. 10.12.2008.
272. Пат. 2213064 РФ, МПК С 02 F 9/28. Способ регенерации этилендиаминтетрауксусной кислоты из отработанного промывочного раствора парогенераторов электростанций [Текст] / В.Н. Иванов, Н.П. Ермолаев, В.Б. Смыков. – опубл. 27.09.2003.
273. Пат. 1018536 РФ, МПК С 01 G 43/00. Способ дезактивации оборудования ядерных паропроизводных установок [Текст] / Ю.В. Балабан-Ирменин, Г.В. Мацкевич, А.Л. Теплицкий. – опубл. 10.09.1999.
274. Пат. 2184083 РФ, МПК С 01 G 43/00. Способ очистки урана (VI) от технеция (VII) [Текст] / С.Н. Круглов, Е.М. Зеленцев, В.М. Короткевич. – опубл. 27.06.2002.

275. Пат. 2107959 РФ, МПК G 21 C 19/44. Способ очистки урана от плутония [Текст] / В.П. Уфимцев, П.П. Шевцов, Л.М. Рамазанов. – опубл. 27.03.1998.
276. Пат. 2277599 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ извлечения серебра из отработанных сорбентов, содержащих йод-129 [Текст] / С.Н. Ровный, Н.П. Пятин, И.А. Истомина. – опубл. 10.06.2006.
277. Пат. 2199163 РФ, МПК G 21 F 9/00. Способ переработки технециевых растворов [Текст] / Е.Г. Дзекун, А.Н. Машкин, К.К. Корченкин. – опубл. 20.02.2003.
278. Пат. 2228380 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ выделения палладия из азотнокислых растворов [Текст] / В.Б. Гевирц, Л.А. Зеленцова, А.Е. Козлов. – опубл. 10.12.2003.
279. Пат. 2315707 РФ, МПК C 01 B 7/00. Способ концентрирования радиоактивного йода [Текст] / В.К. Ширяев, Л.А. Смахтин, А.А. Соколов. – опубл. 27.01.2008.
280. Пат. 2171855 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ извлечения платиновых металлов из шламов [Текст] / Н.И. Тимофеев, В.И. Богданов, А.В. Ермаков. – опубл. 10.08.2001.
281. Пат. 2189945 РФ, МПК C 22 B 7/00. Способ извлечения платиноидов из шламов, находящихся на поверхностях аппаратов химических установок [Текст] / И.Г. Тертышный, В.И. Чернышев, В.А. Герцовский. – опубл. 27.09.2002.
282. Пат. 2210609 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ получения металлического палладия [Текст] / А.Н. Татаринев, Ю.А. Монастырев, Л.Н. Изовская. – опубл. 20.08.2003.
283. Пат. 2210608 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ получения металлического палладия [Текст] / Л.А. Поляков, А.Н. Татаринев, Ю.А. Монастырев. – 20.08.2003.
284. Пат. 989795 РФ, МПК C 22 B 11/00. Способ флотации золотосодержащих и медных руд [Текст] / С.Б. Леонов, О.Н. Белькова, Г.А. Баденикова. – опубл. 20.04.1999.

285. Заявка на патент 93012871/02, МПК С 23 G 1/36. Способ регенерации железомеднохлоридного травильного раствора [Текст] / А.В. Бондаренко, С.А. Семенченко, Т.Л. Речкина. – 10.04.1998.
286. Пат. 2102190 РФ, МПК В 22 F 9/00. Способ получения ультрадисперсного порошка меди [Текст] / Ф.А. Дорда, Н.В. Дедов. – опубл. 20.01.1998.
287. Пат. 2111835 РФ, МПК В 22 F 9/30. Способ получения особочистой порошковой меди [Текст] / Е.П. Бучихин, Д.А. Сергиевский, А.М. Чекмарев. – опубл. 27.05.1998.
288. Пат. 2087673 РФ, МПК Е 21 В 33/138. Вспененный тампонажный состав [Текст] / В.А. Иванов, А.С. Трофимов. – опубл. 20.08.1997.
289. Пат. 2030571 РФ, МПК Е 21 В 43/27. Способ повышения продуктивности скважин [Текст] / В.И. Ивашов. – опубл. 10.03.1995.
290. Пат. 4574071 США, МПК С 23 F 11/08. Process for removing dissolved oxygen from water using hydrazine [Text] / S.G. De Silva, C.W. Hearp. – опубл. 04.03.1986.
291. Лопырев, В.А. Прикладная химия 1,1-диметилгидразина и его производных [Текст] / В.А. Лопырев, Г.В. Долгушин, М.Г. Воронков // Журнал прикладной химии. – 1998. – Вып. 8. – Т. 71. – С. 1233-1248.
292. Пат. 5693377 США, МКИ С 23 С 016/34. Method of reducing carbon incorporation into film produced by chemical vapor deposition involving titanium organo-metallic and metal-organic precursor compounds [Text] / D.L. Westmoreland. – опубл. 02.12.1997.
293. Пат. 254280 Eur. Pat., МКИ G 03 С 7/30. Method for processing silver halide color photographic material with developed containing hydrazine compound for improved stability [Text] / K. Nakamura, N. Ohki. – опубл. 01.05.1993.
294. Пат. 586917 Eur. Pat. Appl. EP, МКИ С 07 С 251/24. Schiff base-substituted phenols, process for their preparation and their use in the treatment of cell proliferation-associated diseases [Text] / R. Matusch, M. Hunz, J. Czech. – опубл. 21.05.1996.

295. Пат. 9401102 PCT Int. Appl. WO, МКИ А 61 К 31/205. Aminimide-containing molecules and materials as molecular recognition agents [Text] / J.C. Hogan. – опубл. 07.08.2001.
296. Беляев, Е.Ю. N,N-диметилгидразин в органическом синтезе [Текст] / Е.Ю. Беляев. – Красноярск: СибГТУ, 1999. – 172 с.
297. Geisz, J.F. [Text] / J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson et al. // New materials for Future Generations of III-V Solar Cell. – Denver, 1998. – P. 15-18.
298. Лопырев, В.А. Новые пути утилизации высокотоксичного компонента ракетного топлива – 1,1-диметилгидразина [Текст] / В.А. Лопырев, Г.В. Долгушин, Б.М. Ласкин // Российский химический журнал. – 2011. – Т. XLV. – № 5. – С. 149-156.
299. Зорин, А.Д. Комплексный экологический мониторинг промышленных объектов по обращению с высокотоксичными веществами / А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина, Е.Н. Каратаев, М.В. Хмелева, Н.М. Горячева, М.Л. Маркова, Н.Е. Тюлина, С.М. Швецов, Д.Р. Гареев, Л.Е. Самсонова // Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов по материалам 6-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Часть 1. - Саратов, 2013. – С. 197-199.
300. Kozlov I.A., Kuznetsov B.N. Wood alkaline delignification with new pulping catalyst // Book of Proc. 6-th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. - Bodeaux, France. - 2000. - P. 413-416.
301. Пен, В.Р. Теоретические основы делигнификации [Текст] / В.Р. Пен, Р.З. Пен. – Красноярск: Красноярский писатель, 2007. – 348 с.
302. Пен Р.З., Бывшев А.В., Шапиро И.Л. и др. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины // Химия растительного сырья. - 2001. - № 3. - С.11 -15.
303. Пен В.Р. Динамика щелочных и некоторых окислительных способов делигнификации древесины // Дисс. ... докт. хим. наук. – Красноярск. – 2012. – 390 с.
304. Lai-Yuan-Zong, Structural variation in dehydrogenation polymers of coniferil

- alcohol [Text] / Lai-Yuan-Zong, K.V. Sarkanen // Cellul. Chem. and Technol. – 1975. – Vol. 9. – № 3. – P. 239–245.
305. Matsukura, M. On the heterogenous to delignification of spruce wood [Text] / M. Matsukura, A. Sakakibara // J. Japan Wood Res. Soc. – 1969. – Vol. 15. – № 1. – P. 35–39.
306. Gierer, J. Chemistry of delignification [Text] / J. Gierer // EUCEPA Symposium Helsinki. – 1980. – Vol. 1. – Paper 2. – P. 2:1–2:31.
307. Пен, Р.З. Кинетика сульфатной варки хвойной древесины [Текст] / Р.З. Пен, И.Л. Шапиро // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – Вып. 11. – С. 1923–1924.
308. Вураско А.В. Исследование эффективности действия антрахинона при натронной варке смешанных пород древесины / А.В. Вураско, Ю.В. Романова // Изв. ВУЗов: Лесной журнал. – 2006. – № 1. – С. 78–82.
309. Вураско А.В. Повышение каталитической активности антрахинона / Целлюлоза, бумага, картон. – Пилот, научн. вып. – Ноябрь.-2006. –С.4–6.
310. Пен, Р.З. Интерпретация информации о поведении лигнина при щелочной варке [Текст] / Р.З. Пен, И.Л. Шапиро // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – Вып. 11. – С. 1925–1927.
311. Рохин А.В. Количественная спектроскопия ЯМР поликомпонентных систем из природного органического сырья // Дисс. ...докт. хим. наук. – Иркутск. – 2007. – 320 с.
312. Ludemann, H.D. ^{13}C -Kernresonanzspektren von Ligninen. 1. Chemische Verschiebungen bei monomeren und dimeren Modellsubstanzen [Text] / H.D. Ludemann, H. Nimz // Makromol. Chem. – 1974. – Bd. 175. – P. 2393–2407.
313. Ludemann, H.D. ^{13}C -Kernresonanzspektren von Ligninen. 2. Buchen und Fichten Bjorkman Lignin [Text] / H.D. Ludemann, H. Nimz // Makromol. Chem. – 1974. – Bd. 175. – P. 2409–2422.
314. Nimz, H. ^{13}C -Kernresonanzspektren von Ligninen. 3. Vergleich von Fichtenlignin mit Kunstlichem Lignin nach Freudenberg [Text] / H. Nimz, I.

- Mogharab, H.D. Ludemann // Makromol. Chem. – 1974. –Bd. 175. –P.2563–2575.
315. Nimz, H. ^{13}C -Kernresonanzspektren von Ligninen. 4. Die Lignine der europäischen Mistel (*Viscum album* L) [Text] / H. Nimz, H.D. Ludemann, H. Becker // Z. Pflanzenphysiol. – 1974. – Bd. 73. – P. 226–233.
316. Nimz, H. ^{13}C -Kernresonanzspektren von Ligninen. 5. Oligomere Ligninmodellsubstanzen [Text] / H. Nimz, H.D. Ludemann // Makromol. Chem. – 1974. – Bd. 175. – P. 2577–2583.
317. Nimz, H. Kohlenstoff-13 NMR Spektren von Ligninen. 6. Lignin und DHP Acetale [Text] / H. Nimz, H.D. Ludemann // Holzforschung. – 1976. – Bd. 30. – № 2. – P. 33–40.
318. Nimz, H. Kohlenstoff-13 NMR Spektren von Ligninen. 7. Zur Frage des Ligningehaltes von Moosen (*Sphagnum magellanicum*) [Text] / H. Nimz, R. Tutscher // Holzforschung. – 1977. – Bd. 31. – № 3. – P. 101–106.
319. Carbon-13 NMR spektra of lignins. 8. Structural differences between lignins of hard woods, softwoods, grasses and compression wood [Text] / H. Nimz, D. Robert, O. Faix et al. // Holzforschung. – 1981. – Bd. 35. – № 1. – P. 16–26.
320. Carbon-13 NMR spektra of lignins. 9. Spin-lattice relaxation times (T_1) and determination of interunit linkages in three hardwood lignins [Text] / H. Nimz, M. Nemr, P. Schmidt et al. // J. Wood Chem. Technol. – 1982. – Vol. 2. – № 4. – P. 371–382.
321. Carbon-13 NMR spektra of lignins. 10. Comparison of structural units in spruce and beech lignins [Text] / H. Nimz, U. Tschirner, M. Stahle, et al. // J. Wood Chem. Technol. – 1984. – Vol. 4. – № 3. – P. 265–284.
322. Kringstad, K. ^{13}C NMR spectra of Kraft lignins [Text] / K. Kringstad, R. Morck // Holzforschung. – 1983. – Bd. 37. – № 5. – P. 237–244.
323. Morck, R. ^{13}C NMR spectra of Kraft lignins. II. Kraft lignin acetates [Text] / R. Morck, K. Kringstad // Holzforschung. – 1985. – Bd. 39. – № 2. – P. 109–119.

324. Fractionation of Kraft ligninin by successive extraction with organic solvents [Text] / R. Morck, K.P. Yoshida, K. Kringstad et al. // *Holzforschung*. – 1986. – Bd. 40. – Suppl. – P. 51–60.
325. Substituent effects on ^{13}C chemical shifts of aromatic carbons in β -0-4 and β -5 type lignin model compounds [Text] / H.Y. Hassi, M. Aoyama, D. Tai et al. // *J. Wood Chem. Technol.* – 1987. – Vol. 7. – № 4. – P. 555–581.
326. Two-dimensional ^{13}C NMR of poplar lignins: studu of carbon connectivitiss and reexamination of signal assignment by means of the INADEQUATE technique [Text] / C. Lapierre, B. Monties, E. Guittet et al. // *Holzforschung*. – 1987. – Bd. 41. – № 1. – P. 51–58.
327. Photosynthetically ^{13}C - labelled poplar lignins: ^{13}C NMR experiments [Text] / C. Lapierre, B. Monties, E. Guittet et al. // *Holzforschung*. – 1984. – Bd. 38. – № 6. – P. 333–342.
328. Bardet, M. Use of the DEPT pulse sequence to facilate the ^{13}C analysis of lignins [Text] / M. Bardet, M.F. Foray, D. Robert // *Makromol. Chem.* – 1985. – Bd. 186. – P. 1495–1504.
329. Bardet, M. Application of the new ^{13}C NMR pulse seque- ces to the structural studies of lignins and polymer model of lignins [Text] / M. Bardet, M.F. Foray, D. Robert // *Journals Int. Etude Groupe Polyphenols et Assem. Gen.: JIEP 86.* - Montpellier. – 1986. – P. 111-115.
330. Brunow, G. Quantitative estimation of hydroxyl groups in lignin by ^{13}C NMR and its use for the study of benzylic reactivity [Text] / G. Brunow, D. Robert // *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.* – Japan.–1983. – P. 92–94.
331. Robert, D. Quantitative analysis of lignins by ^{13}C NMR spectroscopy [Text] / D. Robert, D. Gagnaire // *Int. Symp. Wood Pulp. Chem.* – Vol. 1. – Stockholm. – 1981. – P. 86–88.
332. Robert, D. Quantitative estimation of hydroxyl groups in milled wood lignin from spruce and in a dehydrogenation polymer from coniferyl alcohol using ^{13}C NMR spectroscopy [Text] / D. Robert, G. Brunow // *Holzforschung*. – 1984. –

- Bd. 38. – № 2. – P. 85–90.
333. Obst, J.R. Characterisation of hardwood lignin: investigation of syringyl / guaiacyl composition by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy [Text] / J.R. Obst, J. Ralph // *Holzforschung*. – 1983. – Bd. 37. – № 6. – P. 297–302.
334. Хеберлен, У. ЯМР высокого разрешения в твердых телах [Текст] / У. Хеберлен, М. Меринг. – пер. с англ. – М.: 1980. – 594 с.
335. Manders, W.F. Solid-state ^{13}C NMR determination of the syringyl / guaiacyl ratio in hardwoods [Text] / W.F. Manders // *Holzforschung*. – 1987. – Bd. 41. – № 1. – P. 13–18.
336. CP/MAS NMR of steam explosion-treated wood and its major constituents [Text] / R. Teeaar, J. Gravitis, B. Andersons et al. // *Teubner-Texte zur Physic*. – 1986. – Vol. 9. – P. 240–249.
337. Gerasimowicz, W.V. Evidence for the existence of associated lignin-carbohydrate polymers as revealed by carbon-13 Cp / Mas solidstate NMR spectroscopy [Text] / W.V. Gerasimowicz, K.B. Hicks, P.E. Pfeffer // *Macromolecules*. – 1984. – Vol. 17. – № 12. – P. 2597–2603.
338. Браун, М. Реакции твердых тел [Текст] / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – пер. с англ. – М.: Мир. – 1983. – 360 с.
339. Arrhenius S., Schmidt N. // *Svensk Papperstid*. – 1924. – May, 31.
340. Bray, M. Chemistry of the alkaline pulp processes [Text] / M. Bray // *Paper Trade Journal*. – 1928. – Vol. 87. – № 24. – P. 64–70.
341. Schwartz, S. Chemistry of the alkaline wood pulp processes [Text] / S. Schwartz, M. Bray // *Paper Trade Journal*. – 1938. – Vol. 107. – № 12. – P. 24–32.
342. Исследование структурных изменений диоксанлигнина при действии пероксида водорода и боргидрида натрия [Текст] / Л.В. Каницкая, А.Н. Заказов, О.А. Россинский и др. // *Лесной журнал*. – 1993. – № 2-3. – С. 147–154.
343. Maiyoro, H.D. About significance of nonphenolic lignin structure in alkaline

- pulping with anthraquinone [Text] / H.D. Maiygorova, A.Yu. Platonov, E.I. Evstigneyev // 8th Int. Symp. Wood and Pulp. Chem. – Helsinki. – 1995. – P. 191–296.
344. Malkavaara, P. Structural changes in kraft lignin during delignification: determination of hydroxyl groups by NMR [Text] / P. Malkavaara, R. Alen // 8th Int. Symp. Wood and Pulp. Chem. – Helsinki. – 1995. – P. 103–108.
345. Закис, Г.Ф. Образование азотосодержащих производных лигнина при совместном действии на него аммиака и окислителя [Текст] / Г.Ф. Закис, Б.Я. Нейберте // Химия древесины. – 1978. – № 6. – С. 3–18.
346. Количественная спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C лигнина [Текст] / Л.В. Каницкая, И.П. Дейнеко, Д.Ф. Кушнарев и др. // Химия древесины. – 1989. – № 6. – С. 17–23.
347. Kalinowsky, H.O. Carbon-13 NMR spectroscopy [Text] / H.O. Kalinowsky, S. Berger, S. Braun // Chichester, New York, Brisbane, Toronto: John Wiley Sons. – 1988. – 776p.
348. Chen, C.L. Characterisation of lignin by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy [Text] / C.L. Chen, D. Robert // Methods in enzymology / Ed. By W.A. Wood, S.T. Kell – San Diego C.A.: AcademicPress.Inc.–1988.–P. 137–174.
349. Ludemann, H.Q. Kohlenstoff-13-NMR-Spektren vor Lignen. 6. Lignin und DHP-Acetate [Text] / H.Q. Ludemann, H. Nimz // Holzforschung. – 1976. – Bd. 30. – H. 2. – P. 33–40.
350. Вураско А.В. Экономические аспекты применения антрахинон-содержащих катализаторов при производстве целлюлозы / А.В. Вураско, Е.В. Кирилова, Б.Н. Дрикер // Лесной экономический вестник. 2007. - №3(53). С. 41-46.
351. Вураско А.В. Экономические аспекты применения антрахинона при производстве целлюлозы щелочными способами / А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Е.В. Кирилова // Целлюлоза. Бумага. Картон. - 2007. - № 12. – С. 14-17.

352. Гермер, Э.И. Изучение суперактивного катализа кислородно-щелочной делигнификации древесины комплексами металлов переменной валентности с использованием в качестве модели 1,10-фенантролината меди (II). 1. Подход к изучению проблемы. Эффективность действия 1,10-фенантролината меди (II) // Известия вузов. Лесной журнал. – 2007. - № 3. – С. 70 – 81.
353. Вураско А.В. Технология щелочной варки целлюлозы с применением синтезированных антрахинонсодержащих катализаторов // Дисс. ... докт. техн. наук. – Санкт-Петербург. – 2008. – 378 с.
354. Князева Ю.А., Махотина Л.Г., Кутнар А., Э.Л.Аким Э.Л. Оценка жизненного цикла как характеристика экологичности продукции ЦБП // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2016. - № 8. – С. 25 - 29.
355. Аким Э.Л. Идеи глобализации науки и проблемы интеграции российской целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) в мировую экономическую систему // Химические волокна. – 2016. - № 3. – С. 45-47.
356. Махотина Л.Г., Иванова В.Н., Карпов И.А. Анализ способности технических целлюлоз к переработке в микрокристаллическую и наноцеллюлозу // Вестник СПб ГУПТД. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2016. - № 3. – С 65-68.
357. Valois M., Akim Ed., Lombard B. Forest Products Annual Market Review 2015-2016, Ch. 8 “Paper, paperboard and woodpulp” // United Nations, Geneva, 2016, P. 289.
358. Akim Ed., Hansen, Panwar R., Vlosky R. The Global Forest Sector: Changes, Practices, and Prospects // Taylor & Francis Group, 2014, NY, P. 462. ISBN: 978-1-4398-7927-6.
359. Козлов И.А., Гарипов Р.М. Катализ и его роль в процессах глубокой переработки растительной биомассы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – № 1. – Т. 7. – С. 24–27.
DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-1-00-00

360. Гайнуллина Д.Ш. Разработка технологии делигнификации активированной древесины // Дисс. ...канд. техн. наук. – Казань. – 2015. – 177 с.
361. Постановление правительства Российской Федерации от 12 июня 2003 г. № 344. О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления. Российская газета. 21 июня 2003 г. № 120 (3234).
362. Гелес И.С. Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико-механической переработки. Петрозаводск, 2011. 382 с.
363. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы. В 3-х томах. Т. I. Сырье и производство полуфабрикатов. - СПб.: ЛТА. 2002. - 420 с.
364. Аким Э.Л. Российская экономика, энергетика и экология – как обеспечить баланс интересов и устойчивое развитие? // Конференция «Чистая энергия-2016», Европейский университет в Санкт-Петербурге, С. 457.
365. Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. Химия целлюлозы и её спутников. – М.: ГХИ, 1953. – 680 с.
366. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. – М.: Химия, 1974. – 520 с.
367. Будников М.А., Левкович Н.А., Быстров И.В. и др. Взрывчатые вещества и пороха. – М.: Оборонгиз, 1955. – 300 с.
368. Марков В.В. Первичная обработка льна и других лубяных культур. – М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1981. – 376 с.
369. Иванов А.Н. Физико-химические основы технологии приготовления льнотресты: Дисс. д-ра техн. наук. – Кострома: 1989. – 535 с.
370. Закощиков А.П. Нитроцеллюлоза. – М.: Оборонгиз, 1950. – 371 с.
371. Гоготов, А.Ф., Бабкин В.А. Лигнин – потенциальный источник ценных низкомолекулярных соединений [Текст] / Гоготов, А.Ф., Бабкин В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – № 2 – 3. – С. 597–603.

372. Кузнецов, Б.Н. Проблемы и достижения в каталитическом окислении твёрдого органического сырья. 2. Каталитический синтез ароматических альдегидов из лигнина [Текст] / Кузнецов Б.Н. // Кинетика и катализ. – 1997. – № 2. – С. 174 – 185.
373. Гоготов, А.Ф., Маковская Т.И., Бабкин В.А. Нитробензольное окисление лигнина: возможен ли катализ? [Текст] / Гоготов, А.Ф., Маковская Т.И., Бабкин В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – № 1. – С. 69.
374. Гоготов, А.Ф. О применении производных лигнина [Текст] / Гоготов А.Ф. // Журнал прикладной химии. – 2000, вып. 73. – С.564.
375. Козлов, И.А. Анализ перспективы развития технологий производства синтетических жидких топлив в Российской Федерации [Текст] / И.А. Козлов, Р.Н. Гиренко, А.С. Непомилуева, О.М. Соболева // Автозаправочный комплекс. + Альтернативное топливо. – 2014. – № 3. – С. 16–19.
376. Александров, А.А. Альтернативные топлива для двигателей внутреннего сгорания: монография [Текст] / А.А. Александров и др. – М.: ООО «Онико-М», 2012. – 791 с.; ил.
377. Применение отходов химической промышленности для защиты древесины (обзорная информация), М.: ВНИПИЭН, выпуск 8, 1979, – 39 с.
378. Биохимические основы защиты промышленных материалов от биоповреждений. Межвузовский сборник. Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, издательство НГУ, Нижний Новгород, 1991.
379. О перспективах использования креозота для защиты деревянных шпал в США в условиях действия закона об охране окружающей среды. Progressive Railroading, № 3, 1992, – p.70.
380. Патент РФ № 2146611 Долматов Л.В., Кутуков И.Е., Ахметов А.Ф. и др. Жидкость антисептическая для пропитки древесины ЖТК-2 (её варианты), 1999.
381. Константиновская Т.А. «Гигиена, физиология и эпидемиология на железнодорожном транспорте» №54, 1976, с. 45–49.

382. ГОСТ 12.1.007 «ССБТ Вредные вещества. Классификация. Общие требования безопасности» п.2.2.
383. Суханова В.А., Фадеева О.С., Самошин А.В. «О целесообразности применения разбавителей к антисептикам для пропитки шпал». Вестник ВНИИЖТ, 1981, №3, с. 37–39.
384. «Классификатор промышленных отходов предприятий железнодорожного транспорта», ВНИИЖТ, ЦРБ МПС, М., 1994 г.
385. «Оценка воздействия на окружающую природную среду Решотинского ШПЗ», отчет ВНИИЖТа, 1990 г.
386. А.с.103493 СССР, 1952, МПК 6B27K3/05 / Способ обработки древесины в горячих нефтяных производных / С.Е. Штейнберг, А.И. Фоловин
387. А.с.334061 СССР, 1972, МПК 6B27K3/05 / Антисептический состав для древесины / Л.Н. Макеева, Н.В. Клипиков и Б.С. Коновалов
388. А.с.364432 СССР, 1972, МПК 6B27K3/05 / Антисептический состав для пропитки древесины / С.Н. Горшин, И.Г. Крапивина и А.М. Алиев
389. А.с.374171 СССР, 1973, МПК 6B27K3/05 / Антисептик для пропитки древесины / А.М. Алиев, А.С. Акимов и др.
390. А.с.387834 СССР, 1973, МПК 6B27K3/05 / Антисептик для пропитки древесины / А.М. Алиев
391. А.с.458443 СССР, 1975, МПК 6B27K3/05 / Антисептик для пропитки древесины / С.Н. Горин, И.Г. Крапивина и др.
392. А.с.538890 СССР, 1976, МПК 6B27K3/05 / Состав для защиты древесины / Н.К. Надиров, Р.Ф. Смольникова
393. А.с.639705 СССР, 1977, МПК 6B27K3/05 / Состав для пропитки древесных шпал
394. А.с.835749 СССР, 1981, МПК 6B27K3/05 / Состав для пропитки деревянных шпал / Р.Ф. Смольникова
395. А.с.1682167 СССР, 1989, МПК 6B27K3/05 / Нефтяной разбавитель масляных антисептиков / П.К. Змиевский, М.Л. Мунд и др.

396. А.с.1789334 СССР, 1990, МПК 6В27К3/05 / Состав для пропитки древесины / А.Н. Переверзев и др.
397. Пат.2065356 РФ, 1994, МПК 6В27К3/05 / Нефтяной пропиточный состав (варианты) / Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов, В.Н. Карауц и др.
398. Пат.2093353 РФ, 1995, МПК 6В27К3/05 / Антисептик нефтяной пропиточный АСТМ для древесины / Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов и др.
399. Пат.2165843 РФ, 1999, МПК 6В27К3/05 / Способ пропитки деревянных щитов и устройство для его осуществления / М.Г. Мальцев и др.
400. Пат.2177405 РФ, 2000, МПК 6В27К3/05 / Антисептик для пропитки древесины / Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков и др.
401. Пат.2187429 РФ, 2001, МПК 6В27К3/05 / Антисептик нефтяной для пропитки древесины / Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков
402. И.Е. Кутуков, Разработка рецептуры и технологии промышленного производства нефтяного антисептика ЖТК: Дис. ...канд. техн. наук, Уфа, 2000.
403. З.И. Сюняев, Р.З. Сюняев, Р.З. Сафиева Нефтяные дисперсные системы. М., Химия, 1990. –224 с.
404. Р.А. Тертерян Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М., Химия, 1990.-235 с.
405. Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов, И.Е. Кутуков и др. / Нефтяные пропиточные и защитные материалы для железнодорожных шпал // Химия и технология топлив и масел, 1999. -№5.-с.8–9.
406. Итоги работы шпалопропиточных заводов // Путь и путевое хозяйство, 2000.-№4.-с.23.
407. Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов и др. // Путь и путевое хозяйство, 2000.- №7.-с.24–26.
408. Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2000. -№2.

409. Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов, И.Е. Кутуков / Об агрегативной устойчивости и термической стабильности нефтяного антисептика ЖТК // Химия и технология топлив и масел, 2001. -№4.-с.38-40.
410. Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков / Нефтяной антисептик для пропитки древесины ЖТК–эффективный заменитель высокотоксичного каменноугольного масла // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал, 2001.
411. Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков / Крекинг-остатки как депрессорные присадки к масляным древесным антисептикам // Химия и технология топлив и масел, 2001. -№2.-с.51-53.
412. Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков и др. / Нефтяные связующие и пропиточные материалы – заменители высокотоксичных продуктов из угля // Химия и технология топлив и масел, 2002. -№2.-с.52-53.
413. ТУ 0251-001-02069450-97 “Антисептик для пропитки древесины”
414. С.А. Ахметов физикохимия технологии глубокой переработки нефти и газа. Ч.2.- Уфа: УГНТУ, 1997.
415. Пат.2050267 РФ, 1995, МПК 6В27К3/50 / Маслянистый антисептик для обработки древесины / М.Л. Мунд, П.К. Змиевский, К.Э. Гаитов и др.
416. Пат.2050268 РФ, 1995, МПК 6В27К3/50 / Маслянистый антисептик для пропитки древесины / М.Л. Мунд, П.К. Змиевский, К.Э. Гаитов и др.
417. Пат.2111851 РФ, 1996, МПК 6В27К3/50 / Антисептическая жидкость для пропитки древесины ЖТК-1 / Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов, В.А. Ганцев и др.
418. Пат.2146611 РФ, 1999, МПК 6В27К3/50 / Жидкость антисептическая для пропитки древесины ЖТК-2 (её варианты) / Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков, А.Ф. Ахметов и др.
419. Пат.2214908 РФ, 2002, МПК 6В27К3/50 / Антисептик нефтяной с низкой температурой застывания для пропитки древесины / Л.В. Долматов
420. С.Н. Горшин, И.А. Чернцов Полигонные испытания антисептиков. – М.: Лесн. пром-сть, 1966. – 136 с.

421. С.Н. Горшин, И.Г. Крапивина Антисептирование пиломатериалов. – М.: Лесн. пром-сть, 1970. – 63 с.
422. А.Я. Калниньш и др. Консервирование и защита лесоматериалов. - М.: Лесн. пром-сть, 1971. – 424 с.
423. С.Н. Горшин, И.Г. Крапивина, Б.И. Телятников Консервирование древесины (обзор). - М.: Лесн. пром-сть, 1972. – 224 с.
424. М.Д. Бывших, А.Ф. Горбенко, К.Ф. Дьяконов Древесиноведение и лесное товароведение. – Минск, 1977. – 280 с.
425. С.Н. Горшин Консервирование древесины. - М.: Лесн. пром-сть, 1977. – 336 с.
426. М.Д. Бывших, Н.И. Фёдоров Защитная обработка древесины. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 144 с.
427. В.Д. Ильичёв, Б.В. Бочаров, М.В. Горденко Экологические основы защиты от биоповреждений. – М.: Наука, 1985. – 262 с.
428. Ю.А. Варфоломеев, Л.М. Чашина / Малотоксичные антисептики и их защищающая способность // Деревообраб. пром-сть, 1988. - №11. - с.21-23.
429. В.Ф. Лапковская / Антисептики и антипирены для защиты древесины // Ин-т химии древесины АН Латвии. – ЛатНИИИТИ, 1989. – 89 с.
430. Н.А. Максименко / Цель работ – защита древесины // Лесн. пром-сть, 1989. - №3. – с. 20.
431. ГОСТ 16712-95 «Средства защиты для древесины. Метод испытания токсичности»

ПРИЛОЖЕНИЕ

Факс (3912) 660390
ГОУ ВПО «СибГТУ»
для Козлова И.

- Т.О

«УТВЕРЖДАЮ»
Управляющий (ген. директор)
ОАО «АНПЗ ВНК»
Ю.М. Касюк
« 31 10 » 2006.

ПРОТОКОЛ № 1004
технического совета от 24.10.2006г.

Присутствовали:

От ОАО «АНПЗ ВНК»

Касюк Ю.М.
Дружинин О.А.

Хандархаев С.В.
Чуботенко Н.М.
Пичугин В.М.
Твердохлебов В.П.
Липин О.В.
Ильин В.В.
Марьясов А.Н.
Ашлапов Н.И.
Плющик Л.А.
Фомова Н.А.

Управляющий (ген. директор)
Первый зам. управляющего (ген.директора)
-технический директор
главный технолог
зам. технического директора
зам. гл. технолога –нач. отдела
зам. технического директора
начальник отдела ООП
ведущий инженер ПО
начальник цеха № 3/5
ведущий инженер техотдела
инженер техотдела
нач. лаборатории охраны природы

От ГОУ ВПО «СибГТУ» :

Козлов И.А.

кандидат хим. наук, вед. научн. сотрудник

Повестка техсовета:

- 1 Рассмотрение вопроса о возможности организации внедрения НИОКР «Разработка антисептика для шпалепопитки на основе нефтепродуктов ОАО АНПЗ ВНК» с целью расширения ассортимента выпускаемой продукция.
- 2 Создание новых объектов интеллектуальной собственности – изобретения.

По первому вопросу:

заслушали доктора химических наук, профессора В.П. Твердохлебова, кандидата хим. наук, вед. научн. сотрудника И.А. Козлова и обсудили доклад вышесказанный характер

- актуальность разработки;
- потребность в антисептике;
- требования к маслянистым пропиточным материалам;
- сопоставительный анализ разработанного нефтяного антисептика с требованиями ГОСТов 20022.5-93 и 2770-78;
- расчет себестоимости антисептика;
- проект принципиальной технологической схемы производства нефтяного антисептика;
- выводы с рекомендацией о внедрении НИОКР.

Совещание

ПОСТАНОВИЛО:

I. Считать договор № 611/56 «Разработка антисептика для шпалопропитки на основе продуктов нефтепереработки» согласно технического задания выполненным.

II. Для внедрения данной разработки необходимо выполнить следующие мероприятия:

1. ГОУ ВПО «СибГТУ» :

- предоставить данные о потребности Красноярской железной дороги в нефтяном антисептике с учетом перспективы применения деревянных шпал.
- предоставить информацию о производственных мощностях шпалопропиточного завода;
- совместно с заводом подготовить мероприятия для организации производства опытно-промышленной партии антисептика.

Срок исполнения – 13.11.2006 г.

2. Главному технологу Хандархаеву С.В. совместно с цехом № 3/5 Марьясовым А.Н. проработать технологическую схему внедрения производства нефтяного антисептика, с учетом имеющегося оборудования, с целью минимизации капитальных затрат.

Срок исполнения - 12.12.2006 г.

3. Зам. технического директора Твердохлебову В.П., начальнику отдела оперативного планирования Липину О.В., начальнику ЦЗЛ Барковой Г.А. на основании разработанных композиций, выбрать оптимальный вариант изготовления нефтяного антисептика с учетом выполнения производственной программы.

Срок исп. 1.12.2006 г.

4. Техотделу проработать вопрос о необходимости получении допуска на получение и применение антисептика для шпалопропитки.

Срок исп. 15.11.2006 г.

5. ПЭО на основании разработанных композиций, выполнить варианты расчетов экономической эффективности по внедрению данной разработки.

Срок исп. 30.12.2006 г.

По второму вопросу :

учитывая то, что одним из основных признаков договора на выполнение НИОКР является новизна получаемых результатов и возможность создания новых объектов интеллектуальной собственности,

принято решение:

1. Техническому отделу подготовить материалы для подачи заявки в Федеральный институт промышленной собственности на предполагаемое изобретение: «Антисептик нефтяной пропиточный для консервации древесины (варианты)», указав в качестве заявителя : ОАО «АНПЗ ВНК»

Срок исп. 20.11.2006 г.

Подписи:

Дружинин О.А.

Хандархаев С.В.

Твердохлебов В.П.

Пичугин В.М.

Марьясов А.Н.

Первый зам. управляющего
(ген.директора) -технический директор
главный технолог

зам. технического директора

зам. главного технолога-нач отдела

начальник цеха № 3/5

УДК 662.7, 661.728



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Инвентарный № 5134
 На основе данных отчета
 Вис-Кафедры «Технологии переработки
 твердых ракетных топлив и нефтепродуктов»
 Разработчик:
 Козлов И.А.
 СибГТУ

Красноярск 2004