

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ¹

Б.Н. Кузнецов*

Дан обзор новых каталитических методов получения из биомассы дерева ценных химических продуктов: целлюлозы, биологически активных и прочих органических соединений, жидких углеводородов, пористых углеродных материалов, а также новых интегрированных процессов, обеспечивающих комплексную безотходную утилизацию древесного сырья.

Растительная биомасса является постоянно возобновляемым сырьем, ежегодный прирост которого намного больше, чем количество ископаемых топлив, потребляемых за год во всех странах мира. Поэтому прогнозируемое снижение в недалеком будущем добычи нефти и газа может компенсироваться возрастанием масштабов использования растительной биомассы в производстве химических продуктов и синтетических топлив.

Однако многие из применяемых в настоящее время процессов химической переработки растительной биомассы имеют невысокую производительность, требуют повышенных энергетических затрат и в ряде случаев – крупногабаритного оборудования. Для преодоления указанных недостатков разрабатывается новое поколение технологий, основанных на достижениях в следующих актуальных областях исследования [1-3]:

- создании новых каталитических процессов, обеспечивающих получение целевых продуктов с повышенным выходом и производительностью;
- разработке эффективных методов активации сырья, облегчающих его дальнейшую переработку в целевые продукты (механохимических, химических и др.);
- создании интегрированных технологий, обеспечивающих безотходную переработку сырья за счет комбинирования различных процессов в единый технологический цикл.

В дальнейшем будут рассмотрены некоторые из последних достижений в указанных областях исследований на примере работ, выполненных сотрудниками исследовательской кафедры органической химии и технологии органического синтеза КрасГУ и ИХХТ СО РАН.

1. Получение целлюлозы из древесины

Используемые в целлюлозно-бумажной промышленности технологии делигнификации древесины являются малопродуктивными и наносят ущерб окружающей среде [4]. Актуальные направления исследований в области получения целлюлозы связаны с разработкой новых процессов делигнификации древесины, обеспечивающих повышение выхода и качества целлюлозы, а также экологическую безопасность ее производства [5].

С этой целью было предложено использовать новый катализатор делигнификации, полученный химическим взаимодействием элементарной серы с гидразином в сильнощелочной среде [5-6]. Этот катализатор, используемый в концентрации 0,6% от веса абсолютно сухой древесины, не только увеличивает скорость делигнификации и выход целлюлозы, но и позволяет снизить на 15% сульфидность варочного раствора. Последнее приводит к уменьшению от 50 до 75% выхода побочных серосодержащих соединений. Полученная целлюлоза имеет примерно те же самые характеристики, что и сульфатная целлюлоза. В данных анализа ¹H и ¹³C ЯМР спектров выделенных лигнинов есть сведения о механизме действия катализатора делигнификации. Катализатор ускоряет распад макромолекулы лигнина путем селективного расщепления β-0-4 эфирных связей в структурных единицах лигнина с этерифицированными фенольными гидроксильными группами с участием аминного фрагмента катализатора.

В настоящее время разрабатываются принципиально новые технологии получения целлюлозы, основанные на методах делигнификации органическими растворителями (сольволизная делигнификация) и окислительной делигнификации древесины кислородом в среде едкого натра или соды (кислородно-щелочная и кислородно-содовая делигнификация). Процесс делигнификации древесины наиболее дешевым и экологически чистым реагентом – молекулярным кислородом – отличается такими преимуществами, как отсутствие дурнопахнущих серосодержащих газовых выбросов, низкая токсичность сточных вод, более легкая отбелка целлюлозы на последующей стадии.

При кислородно-щелочных методах делигнификации происходят окислительные превращения лигнина, включающие переход фенольных фрагментов в хиноидные группы, а затем – в двухосновные кислоты. При этом обнаружено значительное влияние pH среды на степень делигнификации древесины [7-8]. При температуре 130°C и давлении O₂ 3МПа степень удаления лигнина из древесины возрастает, в зависимости от продолжительности процесса, от 10 до 10³ раз при увеличении pH реакционной смеси от 11 до 13. Некоторые примеры успешного использования

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России» (грант УР. 05.01.021).

* © Б.Н. Кузнецов, Красноярский государственный университет, 2003.

катализаторов на основе растворенных соединений металлов для интенсификации процессов получения целлюлозы и ее отбелки с применением молекулярного кислорода и пероксида водорода приведены в обзорной работе [9].

Производство целлюлозы с полной утилизацией других компонентов древесины может достигаться при использовании технологии сольволизной делигнификации водно-органическими или органическими растворителями, в качестве которых применяют уксусную кислоту, бутанол, фенолы и др. После сольволизной обработки древесины органический растворитель содержит продукты деструкции лигнина и гемицеллюлоз, представленные высокомолекулярными соединениями, низкомолекулярными кислотами, фенолами и нейтральными соединениями. Часть этих веществ возвращается в цикл в качестве делигнифицирующих агентов, оставшаяся часть служит ценным сырьем для получения химических продуктов.

Для интенсификации процессов сольволизной делигнификации предложено использовать катализаторы и добавки окислителей (пероксид водорода, озон) [10-11]. Делигнифицирующие свойства варочного раствора были улучшены путем подбора оптимального соотношения уксусная кислота : пероксид водорода, благоприятствующего образованию перуксусной кислоты. Последняя способствует глубокому окислению лигнина и повышает степень делигнификации древесины. Для получения из древесины пихты целлюлозного продукта высокого качества рекомендованы следующие режимные параметры процесса делигнификации: температура 130°C; H_2O_2 /уксусная кислота = 0,3-0,5; гидромодуль от 10:1 до 20:1; продолжительность процесса 2-3 часа. Наиболее значительное промотирующее влияние добавок катализаторов (H_2SO_4 , TiO_2 , Na_2MoO_4) наблюдалось при высоком гидромодуле (20:1), когда диффузионные ограничения минимальны [11]. Положительное влияние катализаторов (HCl, гидроксид железа) наблюдалось и в процессе делигнификации древесины осины в среде низших алифатических спиртов (метанол, бензол) [10].

2. Получение органических продуктов из карбогидратов и лигнина древесины

Основные компоненты растительной биомассы (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин) перерабатываются в настоящее время в довольно ограниченный ассортимент продуктов [12]. Химической переработкой целлюлозы получают различные волокнистые продукты, а процессами кислотного гидролиза – глюкозу и другие моносахара, которые затем подвергаются биохимической переработке преимущественно в этанол и дрожжи [13]. Гемицеллюлозы в основном перерабатываются методом кислотного гидролиза в моносахара с последующей их биохимической трансформацией в этанол и дрожжи, а также в фурфурол, получаемый каталитической дегидратацией пентоз [14]. Освоенных в промышленности методов химической переработки лигнина в органические продукты практически нет, за исключением технологии синтеза ванилина из лигносульфонатов [15]. Поэтому актуальной задачей является разработка новых каталитических способов деполимеризации растительных карбогидратов и лигнина в широкий ассортимент ценных органических продуктов.

В результате выполненных исследований установлена возможность получения значительных количеств левоглюкозенона из древесины осины, целлюлозы и глюкозы при обработке паром в присутствии катализаторов (H_2SO_4 , сульфаты переходных и непереходных металлов) [16-17]. Реакционно-способный левоглюкозенон легко превращается в другие органические соединения, в частности левулиновую кислоту ($CH_3-CO-(CH_2)_2COOH$, гидроксиметилфурфурол и их производные.

Установлена последовательность протекания реакций при синтезе левулиновой кислоты из гексозанов: гексозаны → левоглюкозенон → гидроксиметилфурфурол → левулиновая кислота.

При изучении закономерностей процесса получения левулиновой кислоты из древесины и целлюлозы в статическом реакторе автоклавного типа установлено, что ее выход определяется температурой и продолжительностью процесса, природой используемого кислотного катализатора. Максимальный выход был получен в присутствии H_2SO_4 (5 % вес.) при температуре 220 °C и продолжительности процесса около 2 часов. Независимо от природы используемой древесины (осина, сосна, пихта, береза) выход левулиновой кислоты составлял около 24% вес. При переработке целлюлозы максимальный выход данного продукта достигал 41 % вес.

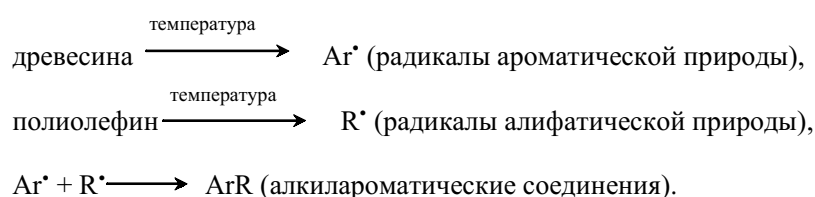
В результате подбора медных катализаторов и оптимальных условий осуществления процесса каталитического окисления древесных лигнинов молекулярным кислородом в щелочной среде удалось достичь выхода ароматических оксиальдегидов, сопоставимого с препаративной реакцией нитробензольного окисления [18-19]. Из древесины хвойных пород (сосна, ель) получен ванилин с выходом до 18 % на исходный лигнин при температуре 170 °C, давлении O_2 1,4 МПа. При окислении древесины лиственных пород (осина) образуется смесь ванилина и сиреневого альдегида (соответствующий выход составляет около 2 и 4 % вес.). Изучены закономерности протекания реакции окисления древесных лигнинов в реакторах проточного и статического типов. На основе полученных данных и сформировавшихся представлений в области каталитического жидкофазного окисления углеводов предложена уточненная схема, описывающая механизм образования ароматических оксиальдегидов из древесного лигнина [20].

3. Получение жидких углеводородов из древесных отходов

В последние годы возрос интерес к исследованию совместных превращений природного органического сырья и техногенных органических отходов. В частности, для утилизации отходов пластиков разрабатываются процессы их совместной переработки с ископаемыми углями и древесной биомассой в жидкие углеводородные смеси. Синтетические полимеры, например полиэтилен, имеют высокое атомное отношение Н/С, и поэтому их использование позволяет снизить затраты на молекулярный водород, применяемый в процессах прямого ожижения твердого сырья. Применение катализаторов, в частности механоактивированных рудных материалов, дает возможность увеличить степень конверсии твердого сырья и повысить выход жидкой фракции.

Использование активированных железорудных катализаторов при гидропиролизе смеси полиэтилена с древесной биомассой позволяет повысить эффективность процесса. С увеличением содержания полиэтилена или пропилена наблюдалось возрастание степени конверсии смеси и выхода фракции жидких продуктов с температурой кипения > 200°C. Зависимость степени превращения смеси полиэтилен/древесина от температуры имеет экстремальный характер в интервале 360-455°C. Максимальная конверсия (около 90 вес.%) достигается при температуре гидропиролиза 390°C.

Анализ состава жидких продуктов совместных превращений древесины и синтетических полимеров [21-23] объясняет наблюдаемые неаддитивные эффекты в рамках схемы, предполагающей протекание реакций между радикалами ароматической и алифатической природы:



Установлено, что выход жидких продуктов процесса совместного гидропиролиза в большей степени зависит от природы полиолефина, чем от природы растительного полимера (древесина, лигнин, целлюлоза). Как следует из рис. 1, наибольший выход легкокипящей фракции наблюдается в смесях древесины бука с изотактическим полипропиленом, а наименьший – с полиэтиленом. Выход высококипящих продуктов уменьшается в ряду: изотактический пропилен < атактический полипропилен < полиэтилен.

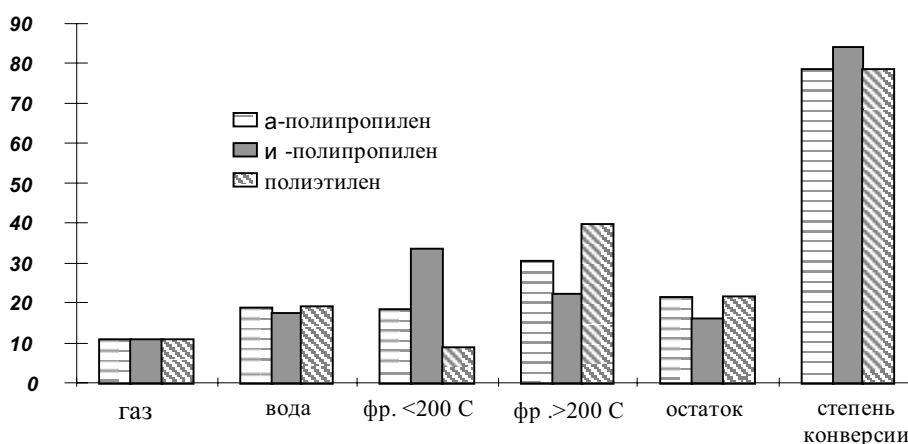


Рис. 1. Влияние типа пластика на выход продуктов процесса пиролиза. Смесь бук: пластик (1:1), 400°C, 1 ч

4. Получение углеродных материалов из природных полимеров

Крупномасштабное использование углеродных сорбентов в целях охраны окружающей среды (очистка стоков, газовых выбросов, загрязненных почв) требует расширения производства пористых углеродных материалов (ПУМ) из дешевых видов органического сырья: ископаемых твердых топлив, торфа, растительной биомассы, отходов пластиков. На основе сложившихся теоретических представлений о механизме формирования структуры ПУМ при пиролизе твердого и газообразного органического сырья и активации углеродных материалов разрабатываются эффективные методы получения углеродных сорбентов с требуемым комплексом свойств.

Приведенная на рис. 2 схема иллюстрирует возможности применения катализаторов в процессах получения углеродных материалов из различных видов природного органического сырья [23].

Существенного улучшения показателей процесса пиролиза твердого сырья можно достичь при использовании реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора окисления [24-25]. Путем пневмотранспорта частиц измельченного сырья сквозь псевдоожиженный слой более крупных частиц катализатора в потоке азота с небольшим содержанием кислорода и водяного пара удастся совместить процессы пиролиза сырья и активации образующихся углеродных продуктов, а также обеспечить получение широкого ассортимента пористых углеродных сорбентов.

Осуществлен подбор режимных параметров процессов получения дешевых порошковых углеродных сорбентов из гидролизного лигнина [25-26], древесной коры [27] в реакторах псевдоожиженного слоя с продолжительностью обработки сырья не более нескольких секунд. Разработаны способы получения формованных сорбентов из дешевого буроугольного сырья и гидролизного лигнина [28], а также высокопроизводительные методы парогазовой активации кускового древесного угля-сырца в реакторах псевдоожиженного слоя [29], методы совмещенной карбонизации-активации твердого сырья, позволяющие получать из древесины осины [30] и скорлупы кедровых орехов [31] дешевые углеродные сорбенты, не уступающие по своей адсорбционной способности дорогостоящим маркам промышленных углеродных сорбентов.

Установлено, что в процессе пиролиза при 500-700°C образцы целлюлозы и древесины осины, модифицированные соединениями меди, претерпевают изменения структурного и химического состава, приводящие к образованию медьсодержащих угольных материалов, обладающих развитой пористой текстурой [32].

Методами ДТА, БЭТ и сканирующей электронной микроскопии изучены зависимости, связывающие выход пористого углеродного продукта и его удельную поверхность с условиями проведения пиролиза и способом модифицирования образцов целлюлозы и древесины осины [33]. Осуществлен подбор условий пиролиза, обеспечивающих получение медьсодержащих углеродных материалов с высокой поверхностью (рис. 3).

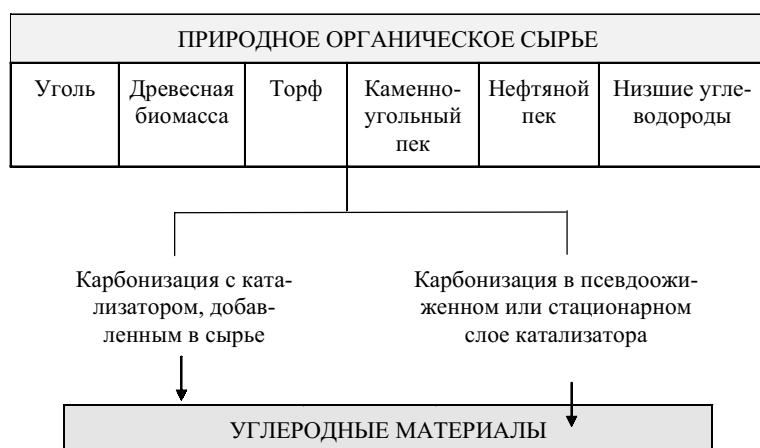


Рис. 2. Получение углеродных материалов каталитической карбонизацией различных видов природного органического сырья

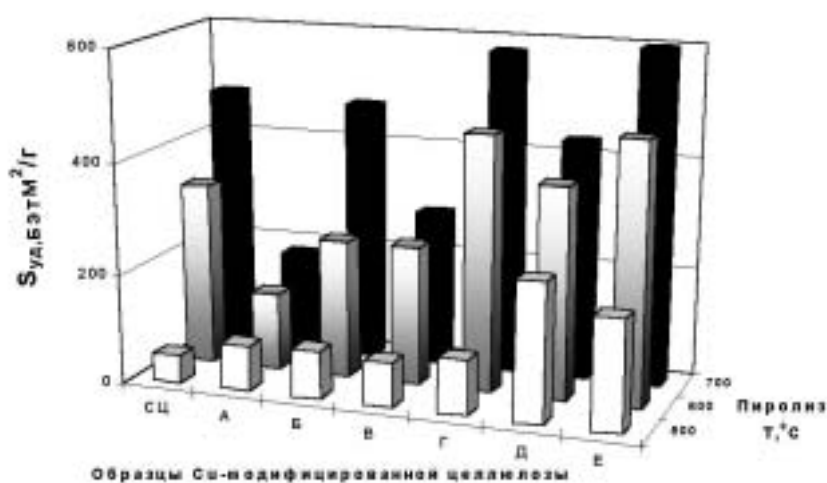


Рис. 3. Удельная поверхность (по БЭТ) пиролизированных образцов: сульфитной целлюлозы (СЦ) и сульфитной целлюлозы, модифицированной соединениями меди: А – 4% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Б – 4% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Д – 13% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Г – 1% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Д – окисленная целлюлоза, модифицированная 4% $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

5. Новые интегрированные процессы в переработке древесной биомассы

Одной из важнейших задач в области химической технологии древесины является разработка методов комплексного использования всех основных компонентов древесной биомассы: целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, экстрактивных веществ. Эта задача решается путем создания интегрированных процессов переработки древесной биомассы в ассортимент химических продуктов с высокой потребительской ценностью.

Разработаны научные основы нового процесса получения из древесной биомассы ценных органических продуктов (рис. 4), который базируется на интеграции стадии каталитического окисления лигнинного компонента древесины молекулярным кислородом с получением ароматических альдегидов и целлюлозы и стадии кислотного гидролиза целлюлозы в левулиновую кислоту [19, 34].

Разработанный двухстадийный процесс получения ванилина, сиреневого альдегида и левулиновой кислоты не имеет аналогов и позволяет получать из древесины осины до 2% вес. ванилина, 4% вес. сиреневого альдегида, 18% вес. левулиновой кислоты.

При комплексной переработке древесины пихты получают два целевых продукта: ванилин с выходом до 18% от веса лигнина, содержащегося в древесине, и левулиновую кислоту в количестве 29-32% вес. в расчете на исходную древесину.

Примером комплексной переработки основных компонентов древесины при получении целлюлозы является интегрированный процесс, базирующийся на комбинации методов активации древесины водяным паром, экстракционного разделения целлюлозы и низкомолекулярного лигнина и переработки водорастворимых продуктов, образующихся из гемицеллюлоз.

Стадия активации заключается в кратковременной обработке древесной щепы водяным паром при повышенной температуре и 2-3 МПа с последующим резким сбросом давления («взрывной автогидролиз»). Ослабление связей в лигноуглеводном комплексе древесины вследствие воздействия органических кислот, образующихся в ходе процесса, а также разрыхление древесной структуры при быстром сбросе давления облегчает разделение целлюлозы и лигнина.

Установлены закономерности химических превращений основных компонентов древесной биомассы (гемицеллюлоз, лигнина, целлюлозы), протекающих в процессе автогидролиза древесины осины, сосны и ели в интервале температур 190-240°C [35-36]. Показано, что в этих условиях наиболее интенсивно протекают реакции деструкции гемицеллюлоз с образованием летучих и водорастворимых соединений, определенная часть лигнина деполимеризуется в низкомолекулярные продукты, а содержание целлюлозы уменьшается незначительно. Общей тенденцией при повышении температуры обработки является снижение выхода целлюлозосодержащего продукта при одновременном снижении в нем содержания лигнина и гемицеллюлоз.

Полученные результаты использованы для разработки научных основ экологически безопасного процесса получения целлюлозы и химически активного низкомолекулярного лигнина, используемого в качестве заменителя фенолов. Преимущества данного процесса по сравнению с традиционными технологиями получения целлюлозы - отсутствие вредных серосодержащих реагентов и трудноутилизируемых отходов, повышенный выход целевых веществ и сокращение продолжительности процесса.

Для повышения степени извлечения экстрактивных веществ из древесной коры используются различные методы ее активации. Было установлено [35-37], что кратковременная обработка коры пихты, лиственницы, березы водяным паром в условиях взрывного автогидролиза или в присутствии органических кислот или некоторых солей (NH₄Cl) позволяет до 1,5-2 раз повысить выход некоторых классов органических веществ (дубителей, бетулина). Интегрированием процессов активации коры, дробной экстракции и пиролиза проэкстрагированного остатка экстракции была осуществлена безотходная переработка коры лиственницы и пихты в ценные органические продукты и углеродные сорбенты.

Осуществлен подбор условий проведения отдельных стадий комбинированного процесса, обеспечивающих получение из коры пихты следующих продуктов: пихтового масла с выходом до 2,1 % вес., пихтового бальзама (6 % вес.), дубителей (18-20 % вес.) или антоцианидинового красителя (16-18 % вес.), углеродного сорбента (13-15 %

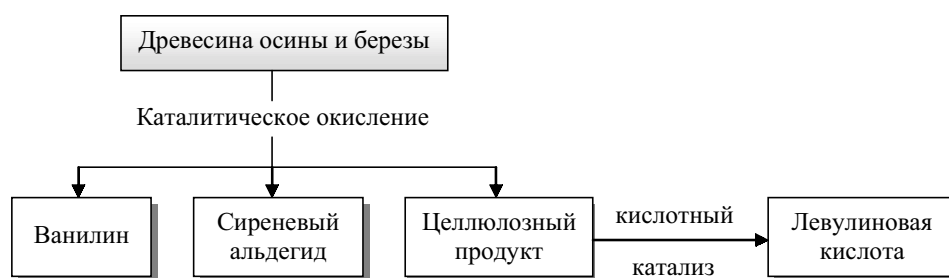


Рис. 4. Схема нового процесса переработки лиственной древесины в ценные химические продукты

вес.), а из коры лиственницы - дубителей (20-22% вес.) или антоцианидинового красителя (до 18% вес.), а также скипидара (до 1,5% вес.), канифоли (до 3,5% вес.), углеродного сорбента (12-14% вес.).

Рассмотренные примеры показывают, что развитие работ в области каталитических превращений растительных полимеров закладывает основу для создания нового поколения процессов химической переработки возобновляемой растительной биомассы, для которых характерны повышенная производительность, селективность и экологическая чистота.

Интегрирование каталитических процессов с процессами экстракции и пиролиза позволяет обеспечить экологически сбалансированную безотходную переработку растительных полимеров в широкий ассортимент ценных химических продуктов, заменяющих производимые из нефти, а также в различные природные соединения, синтетические аналоги которых весьма трудно получить из нефтяного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы: Монография/Б.Н. Кузнецов.-Новосибирск: Наука, 1990. - 301 с.
2. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в переработке твердого органического сырья/Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко, С.А. Кузнецова, В.Е. Тарабанько.- Красноярск; 1991. - 371 с.
3. Кузнецов Б.Н. Актуальные проблемы промышленной органической химии: Монография/Б.Н. Кузнецов.-Красноярск: Изд. КГУ, 2002. - 310 с.
4. Фенгел Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции)/Д. Фенгел, Г. Вегнер: Пер. с англ.-М.: Лесн. пром-сть, 1988. - 512 с.
5. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danolov V.G., Kozlov I.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M., Alexandrova N.B. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass // *Catalysis Today*.- 2002.- V. 75.- P. 211-217.
6. Kozlov I.A., Kuznetsov B.N. Wood alkaline delignification with new pulping catalyst // *Book of Proc. 6-th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*.- Bordeaux, France, 2000.- P. 413-416.
7. Тарабанько В.Е. Исследование влияния концентрации гидроксид-иона на кинетику окисления древесины кислородом/В.Е. Тарабанько, Е.П. Первышина, Н.В. Злотникова, Б.Н. Кузнецов//Химия растительного сырья.- 1998.- №3.- С. 47-53.
8. Taraban'ko V.E., Kuznetsov B.N., Pervyshina E.P., Hendogina Yu.V. Reactivity of wood and lignin: the kinetics of alkaline oxidation of aspen wood by oxygen // *Book of Proc. 6-th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Bordeaux, France, 2000.- P. 617-620.
9. Кузнецов Б.Н. Проблемы и достижения в каталитическом окислении твердого органического сырья/Б.Н. Кузнецов//Кинетика и катализ.- 1997.- N. 38.- №2.- С. 174-185.
10. Кузнецов Б.Н. Изучение органосольвентной варки целлюлозы в присутствии различных катализаторов/Б.Н.Кузнецов, А.А. Ефремов, С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов и др.// Химия растительного сырья.- 1999.- №2.- С. 85-90.
11. Danilov V.G., Kuznetsova S.A., Kudryashev A.V. e.a. Aspen and silver-fir wood delignification in the presence of hydrogen peroxide and catalysts // *Book of Proc. 4-th Int. Symp. "Catalytic and thermochemical conversions of natural organic polymers"*.- Krasnoyarsk, Russia, 2000.- P. 185-193.
12. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N. Wood pulping in organic solvent in the presence of oxidizing reagents and catalysts // *Book of Proc. 6-th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*.- Bordeaux, France, 2000.- P. 421-424.
13. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств/Ю.И. Холькин.- М.: Лесн. пром-сть, 1989.
14. Морозов Е.Ф. Производство фурфурола: вопросы катализа и новые виды катализаторов/Е.Ф. Морозов.- М.: Лесная пром-сть, 1988.- 198 с.
15. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина/М.И. Чудаков.- М.: Лесн. пром-сть, 1983.- 200 с.
16. Кузнецов Б.Н. Каталитическая конверсия древесины осины в токе перегретого водяного пара в присутствии H₂SO₄ и сульфатов Со (II), Fe (III) и Al/Б.Н. Кузнецов, А.А. Ефремов, Г.А. Слащинин, Е.Д. Корниец и др.//Химия древесины.-1990.- №5.- С. 51-56.
17. Kuznetsov B.N. New catalytic methods in processing of solid organic materials // *React. Kinet. Catal. Lett.*- 1995.- V. 55.- P. 445-454.
18. Тарабанько В.Е. Влияние природы лигнина на эффективность каталитического окисления ванилин и сиреневый альдегид/В.Е. Тарабанько, Н.В. Коропачинская, А.В.Кудряшев, Б.Н. Кузнецов//Изв. РАН. Сер. хим. наук.-1995.- №2.- С. 375-379.
19. Тарабанько В.Е. Исследование процессов переработки древесины и лигносульфонатов в продукты тонкого органического синтеза/ В.Е. Тарабанько, Г.Р. Гульбис, Н.М. Иванченко, Н.В. Коропачинская, Б.Н. Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития.- 1996.- Т.4.- №4-5.- С. 405-417.
20. Taraban'ko V.E., Fomova N.A., Kuznetsov B.N., Kudryashev A.V. On mechanism of vanillin formation in catalytic oxidation of lignin with oxygen. // *React. Kinet. Catal. Lett.*- 1995.- V. 55.- No 1.- P. 161-170.

21. Marin N., Collura S., Sharypov V. I., Beregovtsova N. G., Baryshnikov S. V., Kutnetsov B. N., Cebolla V., Weber J. V. Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II: characterisation of the liquid phases // Journal of Analytical and Applied pyrolysis.- 2002.- V.65.- P.41-55.
22. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N., Membrano L., Cebolla V.L., Marin N. & Weber J.V. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part III: Characterisation of heavy products // Journal of Analytical and Applied pyrolysis.- 2003.- V. 67.- No2.- P.325-340.
23. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов/ Б.Н. Кузнецов // Соросов. образоват. журнал.- 1999.- №12.- С. 29-34.
24. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L., Chesnokov N.V. Char products for metallurgy and energetics obtained from kamsk-achinsk lignites in reactors with catalytic fluidized bed // Extended Abstracts of "Eurocarbon".- Strasbourg, France, 1998.- v.1.- P. 563-564.
25. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L. The conversion of wood lignin to char materials in fluidized bed of Al-Cu-Cr oxide catalysts // Bioresource Technology.- 1995.- V. 52.- P. 13-19.
26. Кузнецов Б.Н. Термическая обработка гидролизного лигнина в реакторе с циркулирующим слоем/ Б.Н. Кузнецов, Ю.Г. Головин, В.А. Винк, В.В. Головина // Химия растительного сырья.- 1999.- №2.- С. 53-59.
27. Kuznetsov B.N., Golovin Yu.G., Rudkovsky A.V. e.a. Active carbon producing from Larix Sibirica bark and from solid products of bark extraction with solvents //Book of Proc. 4-th Int. Symp. "Catalytic and thermochemical conversions of natural organic polymers".- Krasnoyarsk, Russia, 2000.- P. 146-149.
28. Щипко М.Л. Порошковые и формованные сорбенты из бурого угля и гидролизного лигнина/ М.Л. Щипко, О.Н. Бакланова, В.К. Дуплякин, Б.Н. Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития.- 1996.- Т. 4.- №6.- С. 467-472.
29. Головин Ю.Г. Активация древесного угля в аппаратах кипящего слоя/ Ю.Г. Головин, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов, В.А. Винк, и др.// Химия в интересах устойчивого развития.- 1996.- Т.4.- №3.- С. 193-199.
30. Kuznetsov B.N., Rudkovsky A.V., Shchipko M.L., Guet J.M., Cohaut N., Duplyakin V.K. Gulyaeva T.G. The influence of conditions of water-steam activation on microtexture, studied by sorption properties and S.A.X.S. technique of aspen-wood active carbons // Book of Proc. 4-th Int. Symp. "Catalytic and thermochemical conversions of natural organic polymers".-Krasnoyarsk, Russia, 2000.- P. 30-38.
31. Плаксин Г.В. Углеродные сорбенты из скорлупы кедровых орехов/ Г.В. Плаксин, О.Н. Бакланова, В.А. Дроздов, В.К. Дуплякин, Б.Н. Кузнецов и др.//Химия в интересах устойчивого развития.- 2000.- №8.- С. 715-722.
32. Кузнецов Б.Н. Приготовление модифицированных медью пористых углеродных материалов из растительных полимеров/ Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков, Н.М. Микова, Л.В. Наймушина // Химия в интересах устойчивого развития 2002.- Т. 10.- С. 421-430.
33. Чесноков Н.В. Свойства модифицированных медью пористых углеродных материалов, полученных пиролизом металл-замещенной целлюлозы и древесины осины/ Н.В. Чесноков, Н.М. Микова, Л.В. Наймушина, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья.- 2001.- № 4.- С. 59-64.
34. Taraban'ko V.E., Kuznetsov B.N., Chernyak M.Yu., Pervyshina E.P., Swistec M. The production of fine chemicals from hard wood // Book of Proc. 4-th Int. Symp. "Catalytic and thermochemical conversions of natural organic polymers".- Krasnoyarsk, Russia, 2000.- P. 77-80.
35. Kuznetsov B.N., Efremov A.A., Levdansky V.A., Kuznetsova S.A., Polezhaeva N.I., Shilkina T.A., Krotova I.V. The using of non-isobaric pre-hydrolysis for the isolation of organic compounds from wood and bark // Bioresource Technology.- 1996.- V. 58.- P. 181-188.
36. Кузнецова С.А. Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины/ С.А. Кузнецова, Н.Б. Александрова, Б.Н. Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития.- 2001.- Т.9.- №5.- С. 655-665.
37. Кузнецов Б.Н. Экстракционная переработка активированной хвойной коры/Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, Н.И. Павленко, Н.И. Полежаева // Химия в интересах устойчивого развития.- 1997.- №5.- С. 179-185.

NOVEL METHODS OF CHEMICALS PRODUCING FROM RENEWABLE WOOD BIOMASS

B.N. Kuznetsov

The survey of novel catalytic methods developed for producing from wood biomass such valuable chemicals as cellulose, biologically active and other organic compounds, liquid hydrocarbons, porous carbon materials and also of new integrated processes which supply the complex wasteless utilization of wood-origin raw materials is presented in this paper: