УДК: 630*867.2

ЖИДКИЕ ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ

Микулинцева М.Ю.

Магистрантка 1 курса направления 18.04.01 «Химическая технология»

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им.С.М.Кирова
(Россия, 194021, Санкт-Петербург, Институтский переулок, 5)

E-mail: silvida@mail.ru

Пиролиз древесины – один из древнейших технологических процессов, используемых человеком. В течение веков этот процесс применяли исключительно для получения древесного угля. Однако, уже с начала XIX века стали перерабатывать так называемые жидкие продукты, образующиеся при пиролизе, которые привлекли к себе внимание, благодаря своим специфическим потребительским свойствам. В настоящее время эти жидкие продукты обычно рассматриваются как альтернативное жидкое топливо, пригодное для транспортных средств и для отопления домашних хозяйств. Кроме того, они также могут использоваться для получения различных химикатов. При традиционном пиролизе количество жидких продуктов не превышало 30%. В последнее время был разработан метод быстрого пиролиза. При этом получается до 75% жидких продуктов. Это привело к появлению новых технологий химической переработки пиролизных жидкостей. Состав дистиллята подробно изучали еще в 50-е годы XX века и установили, что древесные смолы являются фенолсодержащим сырьем. Жидкие продукты нашли свое применение в различных отраслях промышленности: пищевой, нефтегазовой, керамической, целлюлозно-бумажной, при производстве древесных плит и пластиков, в строительном деле а также в дорожном строительстве. В данном сообщении рассмотрены как существующие, так и перспективные направления использования жидких продуктов пиролиза древесины, для осуществления которых требуются сравнительно небольшие предварительные исследования.

Ключевые слова: древесина, пиролиз, применение смол пиролиза.

WOOD PYROLYTIC LIQUIDS – NEW POSSIBILITIES FOR GREEN CHEMISTRY

M.Yu.Mikulintzeva

Magister, 18.04.01 «Chemical Technology»

Russia, 194021, St.Petersburg State Forest Technical University, 5 Institutski lane

E-mail: silvida@mail.ru

Wood pyrolysis is one of the most ancient technological processes which was used by mankind. During centuries pyrolysis was exclusively applied to charcoal production however beginning from XIX century the liquid products of wood pyrolysis, so called pyrolytic tars, began attract more and more attention due to their some specific consumer properties. Nowadays these liquid products are usually considered as alternative liquid fuel suitable for transportation vehicles and for household heating. Besides pyrolytic liquids could be used for processing to various chemicals. The yield of liquid products does not exceed more than 30% in a course of traditional pyrolysis but in the last decades a new method, so called fast pyrolysis, was elaborated which allows to obtain up to 75% of liquids. This results in new technologies of chemical processing of pyrolytic liquids. Since 1950s the chemical composition of liquids was intensively investigated and it was established that these products comprise a significant part of phenols. Pyrolytic liquids find their application as a source of a raw material in construction industry, in food industry, in oil and gas industry, ceramic industry, pulp and paper industry, in production of wood boards and plastics. The topic of present work is consideration of now existed applications of wood pyrolytic liquids together with future promising directions of their utilization. The latter becomes practicable after rather simple preliminary investigations

Пиролиз древесины – один из древнейших технологических процессов, применяемых человеком, представляет собой термическую деструкцию высокомолекулярных компонентов древесины с образованием низкомолекулярных продуктов. Процесс пиролиза сопровождается вторичными реакциями конденсации, рекомбинации и т.д., с образованием нелетучего остатка в виде древесного угля. Углежжение – один из древнейших промыслов на Руси. Впервые о нем упоминается в Новгородской таможенной грамоте в 1571 года. Единственным продуктом углежжения тогда был древесный уголь. С развитием промышленного производства и появлением новых технических возможностей процесс углежжения стал меняться: появились печи, сначала периодического, а затем непрерывного действия. В конце XVIII-начале XIX века в России начали использовать жидкие продукты углежжения. В это же время сформировались и названия промышленных процессов. Так процесс термической переработки древесины, при котором наряду с древесным углем получают и жидкие продукты стал называться сухой перегонкой древесины. Однако в настоящее время устарело и это название. Поэтому сейчас процесс сухой перегонки древесины называется пиролизом, а сухоперегонное производство – пиролизным производством. [1]

Ещё в 50-е годы XX века группа исследователей Ленинградской лесотехнической академии И.П.Уваров, А.Н.Кислицын, В.Е.Ковалев, И.С.Сорокин, С.С.Сметанина под руководством проф. Д.В.Тищенко занималась исследованием смол пиролиза древесины и путями их дальнейшего применения. Было установлено, что смолы пиролиза содержат большое количество фенолов, и эти смолы могут являться источником фенольного сырья. Была исследована фенольная часть отстойной смолы, растворимой смолы, древесного пека, из которых были получены соответствующие продукты. Однако, к сожалению, эти работы остались почти невостребованными, так как они опередили свое время.

В результате пиролиза древесины образуются: древесный уголь и парогазовая смесь, которая в свою очередь разделяется на неконденсируемые газы и жижку (жидкие продукты или пиролизат). Жижка получается в результате охлаждения и конденсации парогазовой смеси. Её преимущество состоит в том, что она легко хранится, транспортируется и получается из возобновляемого сырья. В зависимости от температуры проведения процесса пиролиза древесины соотношение получаемых продуктов изменяется. В Таблице 1 показаны эти изменения. Для максимального увеличения количества жидких продуктов при пиролизе древесины нужно увеличить скорость нагрева и уменьшить продолжительность пребывания

продуктов в зоне деструкции. Этого можно достигнуть применив сравнительно новый способ получения жидких продуктов - быстрый пиролиз.

Таблица 1

Состав продуктов пиролиза при разных температурных условиях

Процесс	Условия пиролиза	Продукты (в весовых процентах,%)		
		Дистиллят	Уголь	Газы
Быстрый пиролиз	Повышенная температура (450-500° С), время пребывания не более 2 с	75	12	13
Медленный (традиционный)	Умеренная температура (350-450°С), 18-20 ч	30	35	35
Газификация	Высокая температура (более 600° С)	5	10	85

В последнее десятилетие стали производить биотопливо на основе жидких продуктов пиролиза древесины. Однако, в настоящее время в связи с падением цен на нефть снизился интерес к жидким продуктам пиролиза древесины как к альтернативному топливу. Поэтому, следует ожидать возрастание интереса к пиролизатам как исходного сырья для получения различных химикатов. Зеленая химия - сравнительно новое направление в химии, основная задача которого - совершенствование химических процессов, с целью снижения вредного влияния на окружающую среду. Перспективное направление зеленой химии – использование возобновляемого растительного сырья для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Один из принципов зеленой химии гласит: «Исходные и расходные материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно».

В данном сообщении предпринята попытка обобщить имеющиеся сведения по химическому использованию пирогенных смол. Из-за большого разнообразия способов пиролиза жидкие продукты получаются с различным химическим составом. Следовательно и применение их также будет различаться. Следует также указать на многообразие понятий, используемых различными авторами для описания жидких продуктов пиролиза древесины.

Мы старались использовать наиболее обобщенные понятия такие как растворимая смола и отстойная смолы и избегать терминов, связанных со специфическим производственным процессом.

Состав жидких продуктов зависит не только от породы древесины (хвойные, лиственные, смесь пород), но и от типа термического воздействия. Показано, что пиролизат содержит более 180 веществ, которые можно условно разделить на несколько групп. В Таблице 2 показан примерный состав жидких продуктов. Индивидуальные вещества содержатся в весьма небольшом количестве, поэтому целесообразнее рассматривать группы химически однородных продуктов. [3]

Таблица 2

Химический состав жидких продуктов пиролиза древесины

Основные компоненты	Содержание (%)	
	В смоле	Без учета воды
Пиролизный лигнин*	—	16.0-35.0
Кислоты	18.5-36.5	12.5-25
Фенолы и производные фенолов	7.5-14.5	5.0-10.0
Альдегиды и кетоны	12.5-36.5	8.5-25
Фураны и фурановые производные	7.5-14.5	5.0-10.0
Спирты	1.5-7.5	1.0-5.0
Углеводы	4.5-10.0	3.0-7.0
Эфиры (простые и сложные)	1.5-3.0	1.0-2.0
Алканы и алкены	1.5-3.5	1.0-2.0

*- представляет собой высокомолекулярные фенолы

Образующаяся при пиролизе парогазовая смесь конденсируется и образуется так называемая жижка. При отстаивании жижка разделяется на два слоя: более легкий – кислая вода и более тяжелый – отстойная смола. При производстве уксусной кислоты экстракционным способом образуется так называемая экстракционная смола, которая образуется в результате отгонки уксусной кислоты после экстракции кислой воды,

подходящим растворителем. Жидкие продукты перерабатывают на смолы: отстойные, растворимые и экстракционные. При деструкции углеводной части древесины образуются ангидросахара, кислоты, лактоны и другие вещества, являющиеся основными органическими компонентами растворимой смолы. Термическая деполимеризация лигнина приводит к фенолам и к их полным и неполным эфирам, которые являются основной частью отстойной смолы. Отстойные смолы – вязкие, темно-коричневые жидкости, с резким запахом, плотностью $1.06 - 1.22 \text{ г/см}^3$, не растворимые в воде, растворимые в органических растворителях, состоящие из 45-65% фенолов, высших жирных кислот и высокомолекулярных фенолокислот, 10-15% летучих жирных кислот (от C_2 до C_7) и 25-30% нейтральных веществ. Их состав очень зависит от породы, но не сильно от способа пиролиза древесины. При перегонке этой смолы получают 4 фракции, различающиеся по температуре кипения: до 180°C – кислая вода и легкие масла; от 180 до 240°C – креозотовая фракция (флотомасла); от 240 до 310°C – антиокислитель (ингибиторная) фракция; выше 310°C – тяжелые масла. Нелетучий остаток получил название древесный пек.

Кислая вода состоит из уксусной, масляной, муравьиной, пропионовой и других кислот. Кислотность воды может достигать 10%, а выход легких масел - 2%. Масла всплывают над водным слоем. В основном кислая вода содержит уксусную кислоту (до 80% от общего количества кислот), остальные – в незначительном количестве. Ранее, большим спросом пользовалась лесохимическая уксусная кислота, которая применялась в пищевой промышленности, так как при производстве синтетической уксусной кислоты использовались токсичные и вредные вещества. По вкусовым качествам она даже превосходила синтетическую. Лесохимическая уксусная кислота получается разными способами – порошковым, азеотропным и экстракционным. По степени очистки её делят на четыре сорта: пищевую, чистую, техническую очищенную и техническую. Также на основе уксусной кислоты получали ацетатные растворители: этил- и бутилацетат. Их использовали в лакокрасочной и химической промышленности. Сейчас уксусную кислоту не получают этими способами. Также, можно отметить, что кубовый остаток, получаемый после отгонки уксусной кислоты тоже можно использовать как фенольный экстракт, содержащий 50-60% фенолов и 6-8% летучих кислот. Этот экстракт является сырьем для получения синтетических дубителей, основу которых составляют производные пирокатехина и пирогаллола. Легкие масла применяют в качестве вспенивателя при флотации руд цветных металлов и горючего. [2]

Отстойные смолы пиролиза древесины можно перерабатывать без предварительного фракционирования. Так, например, их используют в качестве консерванта для древесины,

мягчителя при производстве резины, как бакелитовые водорастворимые клеи. Отстойную смолу перерабатывают также для получения поверхностно-активной добавки, которую применяют для гипсовых, цементных или бетонных смесей. Добавку вводят вместе с водой для затворения. Благодаря этой добавке улучшается вязкость смеси, снижается её расслаиваемость, что дает возможность перевезти бетон на большие расстояния. Следует отметить, что одновременно повышается морозостойкость и водонепроницаемость бетона. Эта добавка была использована при строительстве гидротехнических сооружений в сложных гидрологических и климатических условиях.

Древесный пек – нелетучий остаток при разгонке смолы на фракции. Это высоковязкое твердое или жидкое вещество черного цвета с блестящим изломом. По химическому составу – сложная смесь органических соединений; в основном – высокомолекулярные фенолокислоты (55-85%), которые по своей химической природе сходны с фенолоформальдегидными смолами. Остальные компоненты – нейтральные вещества (спирты, циклические альдегиды, кетоны, эфиры фенолов, углеводороды, 6-25%) и продукты конденсации фенолов с альдегидами. Пек не растворим в воде, но растворим во многих органических растворителях, в растворах щелочей образует эмульсии. В основном пек используют для получения древеснопекowych литейных крепителей. Их применяют в качестве связующего при изготовлении стержней и форм в литейном производстве, а также как противопожарное средство. Также пек идет как связующее при брикетировании углей.

В строительном деле применяется – омыленная древесная смола. Её получают омылением низкоплавкого древесного пека 20%-ным водным раствором NaOH. Омыленную древесную смолу используют в качестве пластифицирующей и воздухововлекающей добавки при получении бетонов для снижения их объемной массы, улучшения текучести, морозостойкости и большей однородности бетонов, а также её используют в литейной промышленности в качестве крепителя формовочных смесей. Изготавливают также пековый лак для покраски металлических и деревянных изделий, который готовят на основе пека и древесносмоляных растворителей. Смесь пека и тяжелых масел придает пластичность пеку и вместе с пробковыми опилками или лузгой применяют в обувном производстве для заполнения пространства между стелькой и подошвой и называют этот состав протилочным варом.

Растворимые смолы в пересчете на сухое вещество содержат 25-30% углеводов (левoglукозан и другие ангидрогексозы), до 30% лактонов гидроксикислот, 10-20% летучих кислот, 15-25% фенолов и их производных. Характеризуются по элементному составу

низким содержанием углерода – около 55%, в отличие от отстойной смолы (до 75%) и высоким содержанием кислорода – до 38% (около 18% в отстойной смоле). Растворимую смолу перерабатывают в виде водного раствора (кислой воды), содержащего 10-30% органических веществ. После упаривания раствора получают товарный продукт, получивший название литейный крепитель необесфеноленный. Для повышения качества продукта его обрабатывают известковым молоком и раствором щелочи при нагревании.

Если из кислой воды предварительно извлечь фенолы, а затем её упарить, то получают литейный крепитель обесфеноленный. Крепители применяют как связующее при изготовлении форм для чугуна и стального литья, а также как компоненты для улучшения технологических свойств литейных смесей. Если при упарке растворимой смолы окислить её кислородом воздуха, то получится древесная смола холодного отверждения, которую в сочетании с отвердителями используют как связующее холоднотверждающих стержневых смесей литейного производства. Также если омылить растворимую смолу после извлечения из неё уксусной кислоты, то получится поверхностно-активная лесохимическая добавка (ЛХД), которую можно использовать в керамической, строительной, химической и целлюлозно-бумажной промышленности. В последней её применяют как добавку при сульфатной варке древесины. При наличии этой добавки повышается выход целлюлозы, уменьшается её жесткость и смолистость, ингибируется деструкция углеводного комплекса, катализируется щелочная делигнификация, увеличивается растворение экстрактивных веществ, что способствует снижению смоляных затруднений и уменьшению непровара. Также добавка проявляет поверхностно-активные свойства и увеличивает набухание клеточной стенки, что способствует более лёгкому проникновению реагентов для растворения лигнина.[5]

На основе фенольной части растворимой смолы был получен понизитель фенольный лесохимический (ПФЛХ). Получение и использование подробно описано в исследовании С.С.Сметаниной. Получение этой добавки основано на конденсации фенольного концентрата с формальдегидом в кислой среде. Образовавшийся новолак растворяют в щелочи и обрабатывают сульфитом натрия. После высушивания добавку ПФЛХ используют для регулирования реологических свойств глинистых суспензий, понижения вязкости глинистых промывочных жидкостей при бурении нефтяных и газовых скважин, в производстве фаянсовых и фарфоровых масс, как пластификатор в строительстве для бетонных смесей. ПФЛХ имеет ряд преимуществ, а именно: эта добавка оказалась не столь чувствительна к содержанию солей в промывочных растворах и функционирует при любом значении pH промывочного раствора. [4]

При температурах 300-320°C происходит деполимеризация целлюлозы с образованием левоглюкозана – 1,6-ангидро-β-D-глюкопиранозы. Ангидросахара находят широкое применение в различных синтезах дисахаридов, гликозидов, гуанидинопроизводных, так как легко вступают в реакции присоединения с разрывом кислородных мостиков. Левоглюкозан представляет интерес для синтеза полимеров различного строения из-за присутствия в нем способного к размыканию семичленного цикла и трех вторичных гидроксильных групп. Установлено, что гидроксильные группы при втором и четвертом атомах углерода обладают повышенной реакционной способностью. В свою очередь наличие трех гидроксильных групп позволяет синтезировать простые и сложные полиэферы левоглюкозана, полиуретаны, эпоксиды и прочие реакционные олигомеры.

Из жидких продуктов пиролиза древесины получают препарат для копчения мясных и рыбных продуктов, который получил название «Вахтоль». Состав фенольной части этого препарата включает в себя преимущественно одно- и двухатомные фенолы: гваякол (25,3 %), п-крезол (18%), пирокатехин (10 %), о-крезол (7%), метилгваякол (6%), собственно фенол (5 %). Благодаря этим фенолам копильный препарат противостоит окислению и прогорканию продукции при хранении. Препарат представляет собой прозрачную жидкость от желтого до светло-коричневого цвета, плотностью от 1,010 до 1,025 г/см³.

Из вышесказанного видно, что жидкие продукты пиролиза древесины являются ценными побочными продуктами лесохимической промышленности и могут быть использованы для получения товарных продуктов самого широкого применения. Так как технологии переработки этих побочных продуктов были разработаны 50-60 лет назад, то в новых условиях хозяйственной деятельности лесохимических заводов предлагаемые технологии требуют пересмотра и модернизации с учетом существующих экономических и экологических требований.

Список используемой литературы:

1. Выродов В.А., Кислицын А.Н., Глухарева М.И.. Технология лесохимический производств. М.: Изд-во Лесная промышленность, 1987. 352 с.
2. Козлов В.Н., Нимвицкий А.А.. Технология пирогагенетической переработки древесины. М.Л.: Изд-во Гослесбумиздат, 1954. 619 с.
3. Медников Ф.А., Славянский А.К.. Технология лесохимический производств. М.: Изд-во Лесная промышленность, 1970. 392 с.

4. Пономарев Д.А., Киприанов А.И, Демченко Е.А.. Использование жидких продуктов пиролиза древесины. Лесной журнал. 1994, выпуск 5-6
5. Пономарев Д.А., Апушкинский. Сульфатная варка древесины березы в присутствии лесохимической смолы. Лесной журнал 1994, выпуск 5-6