

**КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ
ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ
СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА**

Савина Э.Ю.,

**научные руководители д.х.н., проф. Кузнецов Б.Н.*; н.с. ИХХТ СО РАН
Гарынцева Н.В.**

***Сибирский федеральный университет (г. Красноярск);
Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск)**

Производство целлюлозы является наиболее крупнотоннажным процессом химической переработки древесного сырья. Традиционные методы получения целлюлозы негативно влияют на окружающую среду за счет образования хлор и серосодержащих отходов. Новые экологически безопасные способы получения целлюлозы, основаны на использовании «зеленых» реагентов: пероксида водорода, кислорода, озона [1,2].

Одним из перспективных направлений получения целлюлозы является катализируемое окисление лигнина в среде органических пероксикислот. Разработанный метод окислительной делигнификации древесины раствором «уксусная кислота – вода – пероксид водорода» с использованием сернокислотного катализатора, позволяет получать целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина (менее 1% масс.) [3]. Однако, недостатком данного метода является проведение процесса при повышенных температурах (120 – 140°) и давлении.

Целью данной работы являлось изучение возможности проведения процесса окислительной делигнификации древесины осины пероксидом водорода в мягких условиях (температура $\leq 100^{\circ}\text{C}$, атмосферное давление) в присутствии сернокислотного катализатора, а так же исследование кинетики процесса, состава и строения полученного целлюлозного продукта.

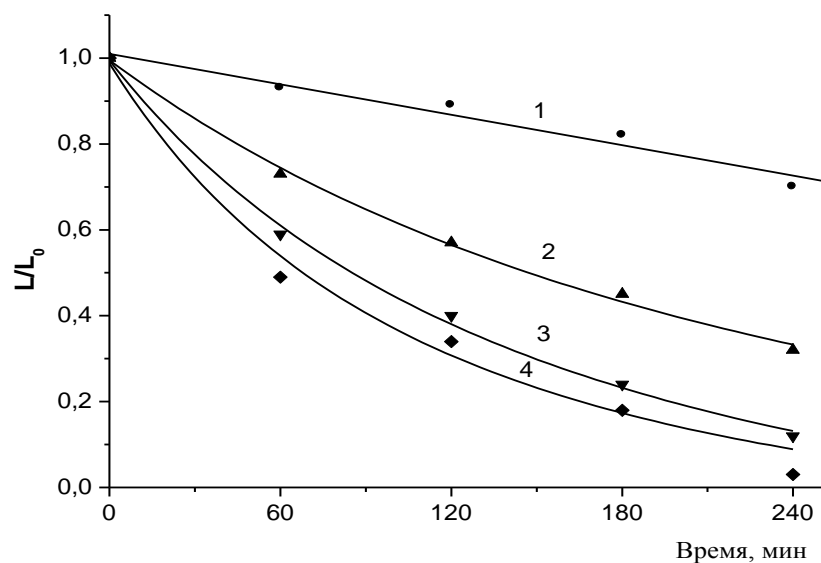
В качестве исходного сырья использовали измельченную древесину осины (*Pópulus tremula*) средней стволовой части (фракция ≤ 5 мм). Химический состав древесины осины (от массы абсолютно сухой навески): целлюлоза – 46,3%, лигнин – 19,9%, гемицеллюлоза – 24,5%, зола – 0,45%.

Делигнификацию осуществляли в колбе с обратным холодильником при постоянном перемешивании в интервале температур 70 – 100°С, продолжительности 1 – 4 ч. и гидромодуле 10. В составе реакционной смеси концентрация пероксида водорода составляла 4 % масс., содержание уксусной кислоты - 25 % масс. В качестве катализатора использовали H_2SO_4 (ГОСТ 4204-77) в количестве 2 % от массы древесины.

После проведения процесса твердый остаток отделяли от щелока фильтрованием, промывали до нейтральной реакции промывных вод и высушивали до воздушно-сухого состояния. Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте определяли по методу Класона в модификации Комарова [4].

Кинетические зависимости изменения содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте представлены на рисунке 1. Представленные зависимости свидетельствуют о значительном влиянии температуры на скорость протекания процесса делигнификации. При температуре 70°С и продолжительности процесса 4 часа из древесины осины удаляется лишь 30% лигнина, содержание остаточного лигнина в полученном целлюлозном продукте составляет 15,6 %масс. Увеличение

температуры до 100⁰С существенно ускоряет делигнификацию, через 4 часа в целлюлозном продукте содержится 0,6 % масс. остаточного лигнина.

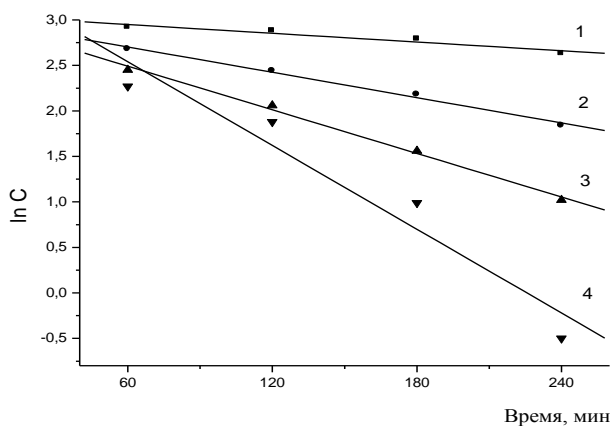


1 – 70⁰С, 2 – 80⁰С, 3 – 90⁰С, 4 – 100⁰С. CH₃COOH - 25% масс., H₂O₂ – 4% масс., H₂SO₄ -2%, ГМ 10

Рисунок 1 – Кинетические зависимости делигнификации древесины осины пероксидом водорода в присутствии сернокислотного катализатора (L₀ –исходный лигнин в древесине, % масс; L – остаточный лигнин в целлюлозном продукте, % масс.).

Для описания исследуемого процесса использовали подходы формальной кинетики. Порядок реакции определяли графическим методом путем построения функциональных зависимостей lnw от lnC (логарифма скорости реакции от логарифма концентрации лигнина). Согласно полученным данным, порядок реакции делигнификации древесины осины в интервале температур 70-100⁰С имеет значение близкое к 1.

Константы скоростей процесса делигнификации были рассчитаны по тангенсу угла наклона прямых (lnC от τ) при различных температурах (рисунок 2). Значения констант скоростей приведены в таблице 1.



1- 70⁰С, 2 – 80⁰С, 3 – 90⁰С, 4 – 100⁰С

Рисунок 2 – Динамика изменения концентрации лигнина в целлюлозном продукте в координатах кинетического уравнения реакции первого порядка для процесса делигнификации древесины осины в присутствии сернокислотного катализатора.

Таблица 1 – Константы скорости делигнификации древесины осины.

Температура, °С	$k, c^{-1} \cdot 10^{-4}$	r^2
70	0,25	0,92
80	0,77	0,99
90	1,97	0,99
100	2,50	0,93

На основе констант скоростей, определенных при различных температурах была рассчитана эффективная энергия активации процесса окислительной делигнификации древесины осины в среде «уксусная кислота – вода – пероксид водорода – сернокислотный катализатор», которая составила 91 кДж/моль.

Путем окислительной делигнификации древесины осины пероксидом водорода при 100°С и продолжительности 4 ч в присутствии 2 % масс. H_2SO_4 получен качественный целлюлозный продукт с содержанием целлюлозы 91,1 % масс. и остаточного лигнина 0,6 % масс.

Структура полученной из осины целлюлозы была изучена методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В качестве образца сравнения использовали промышленную древесную микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) марки «ВИВАПУР» тип 101 (Германия).

ИК-спектры (рисунок 3) как промышленной, так и исследуемой целлюлозы имеют характерные полосы поглощения в области 3000-3600, 2700-3000, 1500-1300, 1000-1200 cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям –ОН и –СН, –СН₂ групп и деформационным и валентным колебаниям СО и С–О–С целлюлозного кольца соответственно.

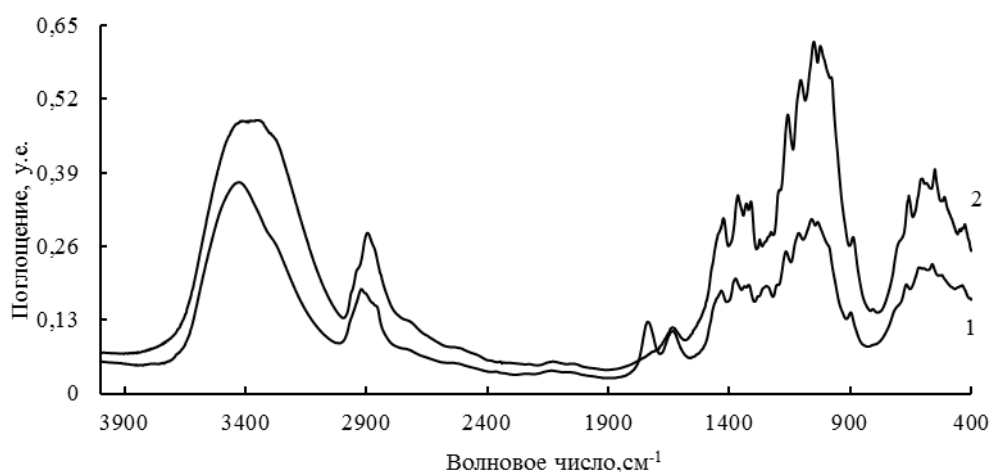


Рисунок 3 – ИК-спектры полученного образца целлюлозы осины (1) и промышленного образца МКЦ «ВИВАПУР» (2).

Индексы кристалличности и размер кристаллитов целлюлозы осины и промышленной целлюлозы, показывающие долю кристаллической части в образце, рассчитывали на основании рентгенограмм - вычитанием фонового рассеивания из всей кривой. Полученное значение для образца целлюлозы осины составляет 0,68 оно

близко к значению индекса кристалличности промышленной целлюлозы «ВИВАПУР» – 0,75 и находится в пределах значения индекса кристалличности МКЦ указанных в литературе (0,64-0,80).

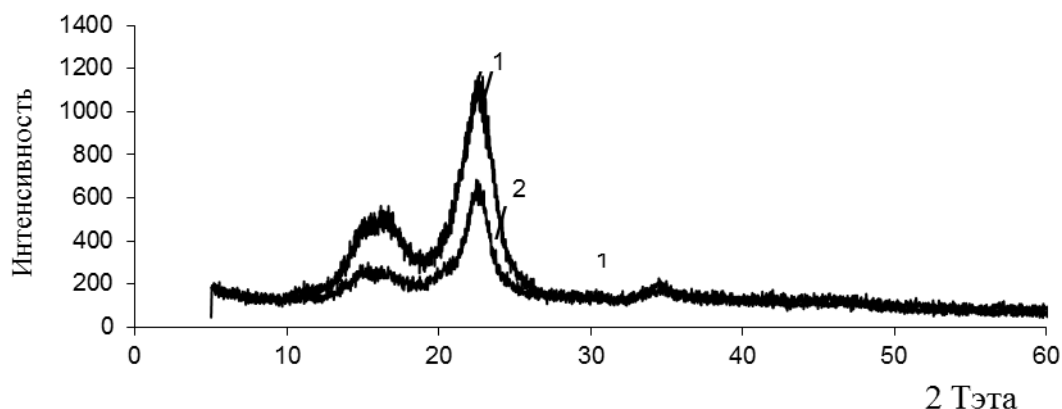


Рисунок 4 – Рентгенограммы образцов целлюлозы осины (1) и промышленного образца МКЦ «ВИВАПУР» (2).

Таким образом, в результате выполненного исследования показана возможность осуществления процесса глубокой делигнификации древесины осины экологически безопасным реагентом – H_2O_2 в присутствии сернокислотного катализатора в мягких условиях ($T \leq 100^\circ C$, атмосферное давление).

Установлено, что окислительная делигнификация древесины осины в среде «уксусная кислота - пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» описывается уравнением реакции первого порядка. Значение энергии активации исследуемого процесса составляет 91 кДж/моль.

Показано, что разработанный метод делигнификации древесины осины позволяет получать качественную МКЦ с высоким выходом.

Литература.

1. Боголицин К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья / К.Г. Боголицин // Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. т. XLVIII. №6. С. 105-123.
2. Suchy M, Argyropoulos DS (2001) In: Argyropoulos DS (ed) Oxidative delignification chemistry fundamentals and catalysis. Oxford University Press, Washington DC, pp 2–43.
3. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В. Каталитические методы переработки древесины в целлюлозу с низким содержанием лигнина// Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. №12. С. 27-30.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.