

УДК 676.16.022.6.031

## The Influence of Conditions of Birch Wood Peroxide Catalytic Delignification on the Yield and Composition of Cellulosic Products

**Olga V. Yatsenkova<sup>a</sup>, Irina G. Sudakova<sup>a</sup>,  
Andrei M. Skripnikov<sup>a</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>\*a,b</sup>**

*<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”  
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*<sup>b</sup>Siberian Federal University  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 07.02.2016, received in revised form 18.04.2016, accepted 28.05.2016

---

*The yield and composition of cellulosic products obtained from birch wood by peroxide catalytic delignification, integrated with an acidic prehydrolysis of wood and alkali treatment of cellulosic product were compared. Catalysts  $H_2SO_4$  and  $TiO_2$  were used in peroxide delignification of birch wood.*

*The maximum yield of cellulosic product (66 % mass.) was obtained by wood delignification in the medium “hydrogen peroxide – acetic acid – water – catalyst  $TiO_2$ ” at 100°C. This cellulosic product contains 72,3 % mass. of cellulose, 20,2 % mass. of hemicelluloses and 2,9 % mass. of lignin. Cellulosic products, containing 93,1–95,5 % mass. of cellulose, 1,7-2,5 % mass. of hemicelluloses and less than 1 % mass. of lignin are obtained in two ways. One of them includes the additional treatment of cellulosic product with 18 % NaOH at 100°C, and the other – prehydrolysis of wood with 3 %  $H_2SO_4$  at 100°C and alkali treatment of the cellulosic product. From cellulosic products with the low content of lignin and hemicelluloses the glucose hydrolysates with a low concentration of impurities, inhibiting the enzymatic synthesis of bioethanol can be obtained.*

*Keywords: birch wood, peroxide delignification, acid prehydrolysis, alkali treatment, catalysts,  $H_2SO_4$ ,  $TiO_2$ , cellulosic product, composition.*

*DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-2-188-200.*

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

## **Влияние условий пероксидной каталитической делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозных продуктов**

**О.В. Яценкова<sup>а</sup>, И.Г. Судакова<sup>а</sup>,  
А.М. Скрипников<sup>а</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>а,б</sup>**

*<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

*<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

---

*Сопоставлен выход и состав целлюлозных продуктов, полученных из древесины березы пероксидной каталитической делигнификацией, интегрированной с кислотным предгидролизом древесины и щелочной обработкой целлюлозного продукта. В качестве катализаторов пероксидной делигнификации древесины березы использовали  $H_2SO_4$  и  $TiO_2$ . Максимальный выход целлюлозного продукта (66 % мас.) получен в процессе делигнификации древесины в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода – катализатор  $TiO_2$ » при 100 °С. Этот целлюлозный продукт содержит 72,3 % мас. целлюлозы, 20,2 % мас. гемицеллюлоз и 2,9 % мас. лигнина. Целлюлозные продукты, содержащие 93,1–95,5 % мас. целлюлозы и 1,7–2,5 % мас. гемицеллюлоз и менее 1 % мас. лигнина, получены двумя другими способами. Один из них включает дополнительную обработку целлюлозного продукта 18%-ным раствором  $NaOH$  при 100 °С, другой – предгидролиз древесины 3%-ным раствором  $H_2SO_4$  и щелочную обработку целлюлозного продукта.*

*Из целлюлозных продуктов с низким содержанием лигнина и гемицеллюлоз могут быть получены глюкозные гидролизаты с низкой концентрацией примесей, ингибирующих процесс ферментативного синтеза биоэтанола.*

*Ключевые слова: древесина березы, пероксидная делигнификация, кислотный предгидролиз, щелочная обработка, катализаторы,  $H_2SO_4$ ,  $TiO_2$ , целлюлозный продукт, состав.*

---

### **Введение**

Наличие значительных количеств гемицеллюлоз и высокая плотность древесины березы затрудняют применение традиционных технологий для ее переработки в целлюлозу и глюкозные гидролизаты для синтеза биоспиртов. В связи с этим целесообразно предварительно осуществлять гидролиз гемицеллюлоз с получением ксилозы и фурфурола в качестве целевых продуктов [1].

Качество целлюлозных продуктов, выделенных из древесины, зависит от способов ее фракционирования на основные компоненты – целлюлозу, гемицеллюлозы и лигнин. Различные способы обработки древесины позволяют варьировать как выход целлюлозных продуктов,

так и содержание в них целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Из целлюлозных продуктов, практически не содержащих лигнин и гемицеллюлозы, путем гидролиза получают растворы с высоким содержанием глюкозы и минимальным количеством нежелательных примесей, ингибирующих ферментативные процессы [2].

На этапах фракционирования биомассы применяются разбавленные растворы соляной, серной, уксусной кислот и гидроксида натрия [3]. Так, в работах [4, 5] достигнуто повышение выхода биоэтанола из целлюлозы за счет последовательной обработки биомассы сначала кислотой, а затем щелочью.

В работе [6] для удаления гемицеллюлоз и облегчения последующего гидролиза целлюлозы концентрированной серной кислотой древесину березы предварительно обрабатывали в автоклаве при 165 °С в течение 130 мин в присутствии воды и 1,5 % мас. уксусной кислоты. Используемая для аналогичных целей водная обработка опилок березы при температурах 200–240 °С в течение 30–180 мин позволяет полностью удалить ксилан, но при этом потери в выходе целлюлозы составляют 15 % мас. [7].

Для деполимеризации гемицеллюлоз в работе [8] использована предварительная обработка лигноцеллюлозной биомассы разбавленным раствором серной кислоты с последующей делигнификацией выделенной лигноцеллюлозы гидроксидом натрия.

Одним из перспективных направлений в разработке «зеленых» процессов выделения целлюлозы является окислительная каталитическая делигнификация лигноцеллюлозной биомассы в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода» [9–11].

В настоящей работе изучено влияние условий пероксидной делигнификации древесины березы, интегрированной с кислотным предгидролизом древесины и щелочной обработкой, на выход и состав целлюлозных продуктов, пригодных для последующего гидролиза с целью получения биоэтанола.

## Экспериментальная часть

### *Исходные материалы и реактивы*

В качестве исходного сырья для получения целлюлозы использовали древесные опилки (фракция 2–5 мм) березы повислой (*Betula pendula*), произрастающей в Красноярском крае.

В качестве катализатора предгидролиза древесины использовали серную кислоту «хч» ГОСТ 4204–77. В качестве катализаторов делигнификации древесины применяли TiO<sub>2</sub> «чда» (ТУ 6-09-2166-77) и серную кислоту «хч» ГОСТ 4204–77. В процессе делигнификации использовали ледяную уксусную кислоту «хч» ГОСТ 61–75 и пероксид водорода (ГОСТ 177–88). Для определения содержания легкогидролизуемых полисахаридов применяли соляную кислоту «хч» ГОСТ 3118–77. Все растворы готовили с использованием дистиллированной воды ГОСТ 6709–72.

### *Получение целлюлозных продуктов из древесины березы*

#### *1. Пероксидная каталитическая делигнификация древесины березы*

Делигнификацию древесины осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации готовили из смеси ледяной уксусной кислоты, содержание которой составляло 30 % мас., пероксида водорода от

4 до 5 % мас. и дистиллированной воды. В реактор с реакционным раствором вносили навеску воздушно-сухих опилок древесины березы в количестве 10 г. Значение параметра гидромодуля составляло 10 и 15. В качестве катализатора использовали  $\text{TiO}_2$  в количестве 0,5–1 % от массы древесины или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в количестве 2 % от массы древесины. Продолжительность процесса составляла 3,5–4 ч при температуре 100 °С.

После делигнификации твердый остаток отделяли от щелока фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали до нейтральной реакции промывных вод, высушивали в сушильном шкафу СНОЛ–3,5 при температуре  $(103 \pm 2)$  °С до достижения постоянной массы и анализировали. Массу образца считали постоянной, если разность между двумя последовательными взвешиваниями, проведенными через 6 ч высушивания, не превышала 0,1 % массы испытуемого образца.

### *2. Предгидролиз древесины березы и последующая пероксидная каталитическая делигнификация*

Навеску воздушно-сухой древесины березы в количестве 10 г помещали в трехгорлую круглодонную колбу из термостойкого стекла объемом 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром. Затем приливали 80 мл 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Процесс предгидролиза проводили при атмосферном давлении, температуре 100 °С в течение 3–5 ч, при интенсивности перемешивания 14 об/с. По истечении заданного времени полученный гидролизат остужали до комнатной температуры, отфильтровывали на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом, переливали в бюкс, закрывали притертой крышкой и анализировали на газовом хроматографе VARIAN-450. Негидролизированный древесный остаток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103 °С. Конверсию древесины определяли весовым методом с точностью  $\pm 2$ -3 %. Затем проводили пероксидную каталитическую делигнификацию предгидролизованной древесины по п. 1 с целью получения целлюлозного продукта.

### *3. Пероксидная каталитическая делигнификация древесины и щелочная обработка целлюлозного продукта*

Для удаления остаточных гемицеллюлоз целлюлозные продукты, полученные из древесины березы по п. 1, обрабатывали 18%-ным раствором  $\text{NaOH}$  при температуре кипения раствора в течение 2 ч. Щелочную обработку проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником, при гидромодуле 8. Затем целлюлозу отделяли от щелочи фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали до нейтральной реакции промывных вод и высушивали.

### *4. Предгидролиз и пероксидная каталитическая делигнификация древесины, щелочная обработка целлюлозного продукта*

Для получения целлюлозного продукта сначала осуществляли предгидролиз древесины березы по методике, изложенной в п. 2, затем проводили пероксидную каталитическую делигнификацию  $\text{H}_2\text{O}_2$  предгидролизованной древесины по п. 1 и щелочную обработку целлюлозного продукта по п. 3.

*Анализ древесины и целлюлозных продуктов*

Содержание гемицеллюлоз и целлюлозы в древесине березы определяли по [12], для чего разделяли легкогидролизуемые (ЛГПС) и трудногидролизуемые (ТГПС) полисахариды, используя различные условия гидролиза древесины. Гидролиз ЛГПС проводили обработкой воздушно-сухих опилок древесины березы 2%-ным раствором HCl при 100 °C в течение 3 ч с обратным холодильником. Для гидролиза ТГПС предгидролизированный твердый остаток древесины обрабатывали 80%-ным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 20–22 °C в течение 3 ч, затем разбавляли водой и кипятили 3 ч. Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа VARIAN-450 GC с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке VF- 624ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий; температура инжектора 250 °C; начальная температура колонки 50 °C (5 мин), подъем температуры до 180 °C со скоростью 10 °C/мин, выдержка при 180 °C 37 мин. Температура детектора 280 °C. Продолжительность хроматографического разделения моносахаров составляла 55 мин. Для регистрации выхода олигосахаров после 55 мин анализа поднимали температуру до 250 °C (10 °C/мин) и выдерживали колонку при данной температуре 30 мин. Общее время анализа при этом составляло 92 мин.

Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [13] с образованием триметилсилильных производных. В качестве силилирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина, а в качестве внутреннего стандарта – сорбит. Полученная хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаридов. Идентификацию пиков проводили, используя ранее установленные для данных условий хроматографирования значения времен удерживания  $t_R$  таутомерных форм моносахаров. Рассчитывали отношение площадей каждого характеристического пика моносахарида к площади пика внутреннего стандарта ( $S_i/S_{ст}$ ). По этим соотношениям с помощью градуировочного графика находили массу каждого моносахарида в пробе гидролизата. По полученным значениям для гидролизатов ЛГПС и ТГПС рассчитывали массовые доли соответствующих полисахаридов в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине.

Лигнин в древесине определяли по методу Класона с использованием 72%-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [14, 15]. Перед проведением анализа проводили обессмоливание древесных опилок (в соответствии со стандартным методом (ANSI/ASTM D 1105) путем обработки в аппарате Сокслета спирто-толуольной (1:2) смесью в течение 4 ч, а затем раствором этанола (95 мас. %) в течение 4 ч и промывали горячей дистиллированной водой. Обессмоленные древесные опилки заливали кислотой и выдерживали в термостате при температуре 24–25 °C, периодически помешивая в течение 2,5 ч, а затем смесь лигнина с кислотой разбавляли дистиллированной водой и кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Частицам лигнина давали укрупниться и осесть, затем их отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, высушенном до постоянной массы, и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Фильтр с лигнином сушили в сушильном шкафу до постоянной массы и взвешивали.

Для определения зольности высушенные опилки прокаливали в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре (575±25) °C в течение 3–4 ч до полного удаления углерода (от-

сутствие черных точек), затем остужали и охлаждали в эксикаторе, взвешивали и продолжали прокалывать по 1 ч до достижения постоянной массы [16].

Содержание основных компонентов древесины березы составило (% мас.): целлюлоза – 46,8; лигнин – 21,7; гемицеллюлозы – 27,3; экстрактивные вещества – 3,5; зола – 0,34.

Степень полимеризации (СП) целлюлозных продуктов определяли в железвиннонатриевом комплексе в соответствии с ГОСТ 25438-82 на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 по методике, изложенной в работе [17].

ИК-спектры целлюлозных продуктов были сняты на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия)<sup>1</sup> в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 2 мг образца в матрице бромистого калия.

### Результаты и обсуждения

Одним из путей повышения качества глюкозных гидролизатов для ферментативного синтеза этанола является предварительное удаление из древесины гемицеллюлоз и лигнина с последующим гидролизом выделенной целлюлозы [18]. Предварительная обработка древесины повышает содержание глюкозы в гидролизатах и минимизирует образование нежелательных примесей (фурановых соединений, терпенов, фенолов и пр.), снижающих выход биоэтанола [19].

В данной работе изучено влияние условий получения целлюлозных продуктов из древесины березы в мягких условиях на их выход и состав.

Различные варианты используемых методов получения целлюлозных продуктов приведены на рис. 1. Ключевая стадия этих методов – пероксидная каталитическая де-



Рис. 1. Схема получения целлюлозных продуктов из древесины березы

<sup>1</sup> ИК-спектры сняты в Красноярском региональном центре коллективного пользования СО РАН.

лигнификация древесины березы в мягких условиях (100 °С, 0,1 МПа) и дополнительные кислотные и щелочные обработки, повышающие качество получаемого целлюлозного продукта.

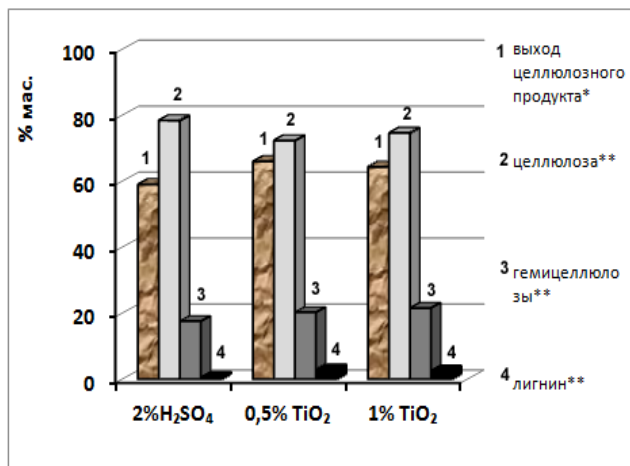
Влияние природы катализаторов на выход и состав продуктов пероксидной делигнификации древесины березы иллюстрирует рис. 2.

В целлюлозных продуктах, полученных в присутствии катализаторов 0,5 % мас.  $\text{TiO}_2$  и 1 % мас.  $\text{TiO}_2$ , сохраняется остаточный лигнин и гемицеллюлозы в количестве 2,5–2,9 % мас. и 20,2–21,5 % мас. соответственно (рис. 2). При использовании катализатора 2 % мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  хотя и снижается выход целлюлозного продукта с 66,0 до 59,0 % мас. по сравнению с катализатором 0,5 % мас.  $\text{TiO}_2$ , но улучшается качество целлюлозного продукта в результате снижения содержания в нем лигнина до 0,5 % мас. и гемицеллюлоз до 17,5 % мас. В связи с этим в дальнейших исследованиях использовали катализатор 2 % мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в процессах пероксидной делигнификации исходной и предгидролизованной древесины березы.

Для снижения в целлюлозных продуктах содержания гемицеллюлоз использован кислотный предгидролиз древесины 3%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 100 °С. При кислотном предгидролизе древесины березы целлюлоза подвергается конверсии в меньшей степени, чем гемицеллюлозы [20, 21].

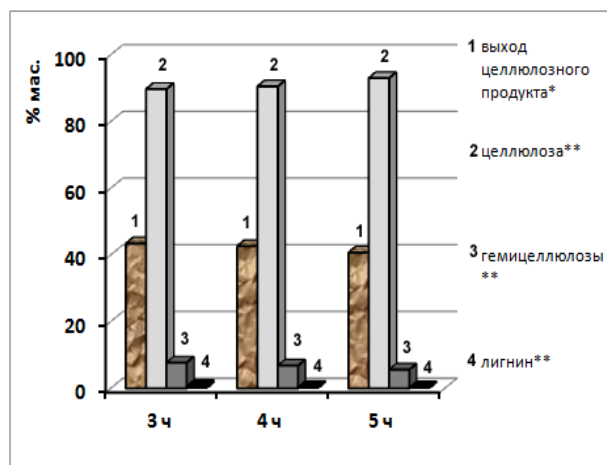
Использование предгидролиза древесины снижает выход целлюлозного продукта до 40,7–43,4 % мас. после пероксидной каталитической делигнификации предгидролизованной древесины (рис. 3). Однако при этом содержание целлюлозы в продуктах увеличивается с 89,7 до 93,0 % мас. и снижается содержание остаточного лигнина ( $\leq 1$  % мас.) и гемицеллюлоз (5,6–7,7 % мас.).

Обработка целлюлозных продуктов 18%-ным раствором  $\text{NaOH}$  в течение 2 ч при 100 °С способствует растворению низкомолекулярных фракций целлюлозы и удалению трудногидро-



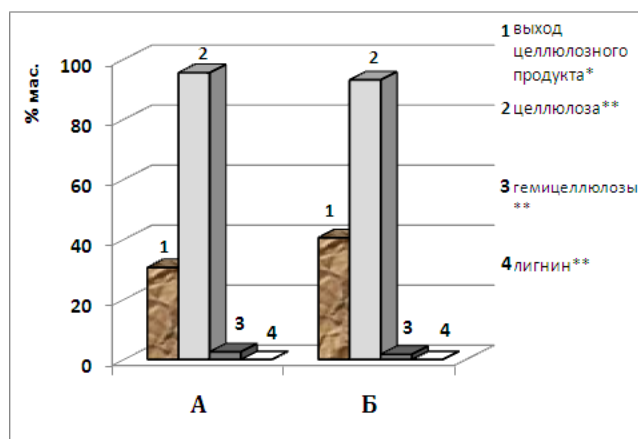
\*от массы абс. сух. древесины; \*\* от массы абс. сух. целлюлозного продукта

Рис. 2. Влияние природы катализатора на выход и состав целлюлозных продуктов пероксидной делигнификации древесины березы (условия делигнификации: 100 °С, 30 % мас.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 4 % мас.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , гидромодуль 10, 4 ч)



\* от массы абс. сух. древесины; \*\* от массы абс. сух. целлюлозного продукта

Рис. 3. Влияние предгидролиза древесины березы 3%-ным раствором  $H_2SO_4$  (температура  $100\text{ }^\circ C$ , гидромодуль 8) и последующей пероксидной делигнификации на выход и состав целлюлозных продуктов (условия делигнификации:  $100\text{ }^\circ C$ , 30 % мас.  $CH_3COOH$ , 5 % мас.  $H_2O_2$ , 2 % мас.  $H_2SO_4$ , гидромодуль 15; 3,5 ч)



\* от массы абс. сух. древесины; \*\* от массы абс. сух. целлюлозного продукта

Рис. 4. Влияние кислотной и щелочной обработок на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных из древесины березы с использованием процесса пероксидной каталитической делигнификации: А – предгидролиз 3%-ным раствором  $H_2SO_4$  ( $100\text{ }^\circ C$ , гидромодуль 8; 4 ч), пероксидная делигнификация ( $100\text{ }^\circ C$ , 30 % мас.  $CH_3COOH$ , 5 % мас.  $H_2O_2$ , 2 % мас.  $H_2SO_4$ , гидромодуль 15; 3,5 ч) и обработка 18%-ным раствором  $NaOH$  ( $100\text{ }^\circ C$ , гидромодуль 8; 2 ч); Б – пероксидная делигнификация и щелочная обработка

лизуемых примесей гемицеллюлоз, сокристаллизованных с целлюлозой. Выход целлюлозных продуктов при этом снижается до 30,6–40,5 % мас., но содержание целлюлозы в них возрастает до 93,1–95,5 % мас., лигнин полностью удаляется, а содержание остаточных гемицеллюлоз не превышает 1,7–2,5 % мас. (рис. 4).

Установлено, что средняя степень полимеризации целлюлозы зависит от способа ее получения (табл. 1). Сернокислотный катализатор делигнификации способствует большому сни-



жению СП целлюлозы по сравнению с катализатором  $\text{TiO}_2$ . Предгидролиз древесины снижает степень полимеризации целлюлозы до 270–350 (табл. 1).

Целлюлоза после щелочной обработки имеет высокую степень полимеризации (550–640). Известно [22], что при обработке целлюлозы  $\text{NaOH}$  в ней уменьшается количество низкомолекулярных фракций и происходит относительное увеличение содержания длинных цепей за счет растворения коротких. Вследствие этого уменьшается степень молекулярной неоднородности целлюлозы.

В ИК-спектрах целлюлозных продуктов (рис. 5), полученных различными способами, присутствуют характеристические полосы поглощения целлюлозы в области 3600–3000, 3000–2700, 1500–1300, 1200–1000  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям связей  $-\text{OH}$  и  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2$  и деформационным и валентным колебаниям связей  $\text{CO}$  и  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  глюкопиранозного кольца [23, 24]. В отличие от целлюлозных продуктов, полученных пероксидной каталитической делигнификацией древесины березы, интегрированной с кислотным предгидролизом древесины, у целлюлозного продукта после щелочной обработки нарушается симметричность полосы при 3400  $\text{см}^{-1}$ , поскольку происходит ее сдвиг в длинноволновую область (рис. 5д), что свидетельствует о снижении количества гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей. Обработка целлюлозного продукта 18%-ным раствором  $\text{NaOH}$  приводит к изменениям, связанным с аморфизацией структуры целлюлозы, что подтверждается сниженной интенсивностью полосы поглощения при 1432  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения частотой  $\sim 1432 \text{ см}^{-1}$  (полоса кристалличности) и  $\sim 900 \text{ см}^{-1}$  (полоса аморфности) в спектрах целлюлозных продуктов соответствуют ножничным колебаниям метиленовой группы и колебаниям атома  $\text{C}^1$  и четырех окружающих его атомов в спектрах  $\beta$ -гликозидных структур [25]. При модификации целлюлозного продукта раствором щелочи при нагревании интенсивность полосы 1432  $\text{см}^{-1}$  снизилась, а 900  $\text{см}^{-1}$  – увеличилась (рис. 5д). Такое изменение интенсивности полос поглоще-

Таблица 1. Степень полимеризации (СП) целлюлозы, полученной различными способами из древесины березы

Способы получения	Условия получения	СП
Пероксидная каталитическая делигнификация древесины березы	Катализатор 2 % мас. $\text{H}_2\text{SO}_4$	570
	Катализатор 0,5 % мас. $\text{TiO}_2$	670
	Катализатор 1 % мас. $\text{TiO}_2$	675
Предгидролиз древесины березы и последующая пероксидная делигнификация с катализатором 2 % мас. $\text{H}_2\text{SO}_4$	Продолжительность предгидролиза 3 ч	350
	Продолжительность предгидролиза 4 ч	310
	Продолжительность предгидролиза 5 ч	270
Пероксидная делигнификация древесины с катализатором 2 % мас. $\text{H}_2\text{SO}_4$ и обработка целлюлозного продукта 18%-ным раствором $\text{NaOH}$	–	550
Предгидролиз древесины, пероксидная делигнификация с катализатором 2 % мас. $\text{H}_2\text{SO}_4$ и обработка целлюлозного продукта 18%-ным раствором $\text{NaOH}$	Продолжительность предгидролиза 4 ч	640

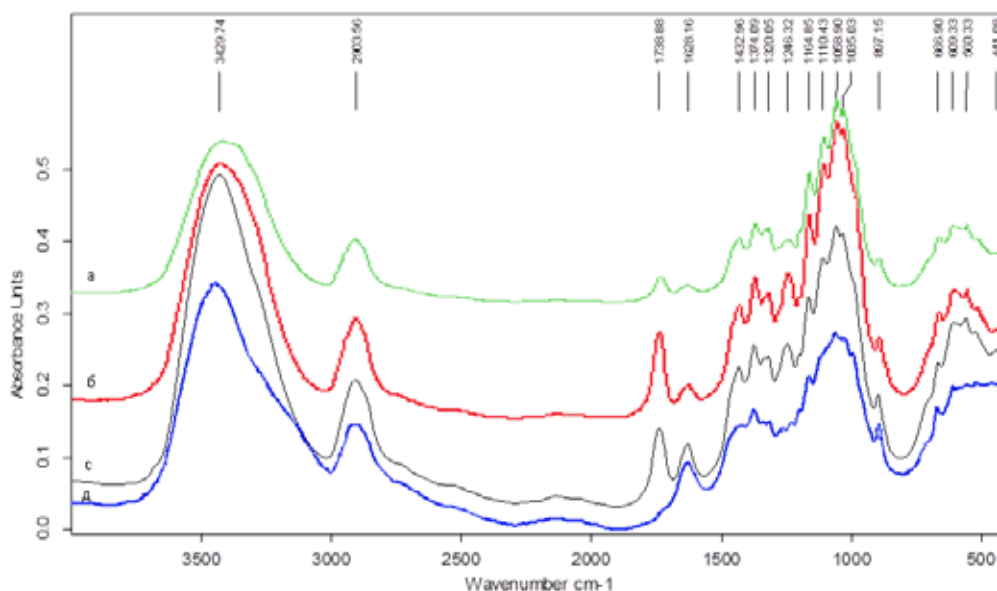


Рис. 5. ИК-спектры целлюлозных продуктов, полученных из древесины березы различными способами: **а** – предгидролиз и пероксидная делигнификация древесины с 2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , **б** – пероксидная делигнификация древесины с 1 % мас.  $\text{TiO}_2$ , **с** – пероксидная делигнификация древесины с 2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , **д** – предгидролиз древесины, пероксидная делигнификация с 2 % мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и обработка 18%-ным раствором  $\text{NaOH}$

ния указанных частот свидетельствует о снижении степени кристалличности целлюлозного продукта, обработанного щелочью.

Целлюлозные продукты, полученные из древесины, могут содержать, помимо целлюлозы, также гемицеллюлозы и лигнин. Присутствие этих соединений приводит к появлению дополнительного поглощения. Так, интенсивная полоса поглощения при  $1738 \text{ см}^{-1}$  подтверждает наличие заметных количеств гемицеллюлоз [24, 26] в целлюлозных продуктах, полученных из древесины березы одностадийной пероксидной каталитической делигнификацией (рис. 5б, с). В целлюлозном продукте, выделенном с использованием предварительного гидролиза древесины березы и последующей пероксидной делигнификации с сернокислотным катализатором, содержание гемицеллюлоз весьма незначительно (рис. 5а). Известно [27], что щелочная обработка древесины сопровождается в основном растворением гемицеллюлоз. В целлюлозном продукте, полученном с использованием стадий предгидролиза древесины, пероксидной делигнификации с сернокислотным катализатором и щелочной обработки, гемицеллюлозы фактически отсутствуют (рис. 5д).

В ИК-спектрах изученных образцов целлюлозных продуктов отсутствуют полосы поглощения фенилпропановых структур лигнина ( $1605\text{--}1593$ ,  $1515\text{--}1495$  и  $1470\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об отсутствии заметных количеств остаточного лигнина в полученных образцах.

### Заключение

Изучено влияние условий пероксидной каталитической делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – вода» в мягких условиях (температура  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , атмосферное

давление) в комбинации с дополнительными кислотной и щелочной обработками на выход и состав целлюлозных продуктов, пригодных для последующего гидролиза с целью получения биоэтанола.

Максимальный выход целлюлозного продукта (66 % мас.) получен пероксидной делигнификацией древесины березы при 100 °С в присутствии катализатора 1 % мас.  $\text{TiO}_2$ . Этот продукт содержит 72,3 % мас. целлюлозы, 20,2 % мас. гемицеллюлоз и 2,9 % мас. лигнина. Целлюлозные продукты, в которых содержание лигнина составляет менее 1 %, а содержание целлюлозы и гемицеллюлоз соответственно 93,1–95,5 % мас. и 1,7–2,5 % мас., получены при использовании дополнительных стадий предгидролиза древесины 3%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и обработки целлюлозных продуктов 18%-ным раствором  $\text{NaOH}$  при 100 °С, а основную стадию пероксидной делигнификации проводили в присутствии катализатора 2 % мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Такая целлюлоза характеризуется высокой степенью полимеризации (550–640).

Из целлюлозных продуктов с низким содержанием лигнина и гемицеллюлоз могут быть получены глюкозные гидролизаты с пониженной концентрацией примесей, ингибирующих ферментативный синтез биоэтанола.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16–13–10326).*

#### Список литературы

1. Brazdauskis P., Puke M., Vedernikovs N., Kruma I. Influence of biomass pretreatment process time on furfural extraction from birch wood. *Environmental and climate technologies*. 2013. V. 11. P. 478–485.
2. Amiri H., Karimi K. Efficient dilute-acid hydrolysis of cellulose using solvent pretreatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52. P. 11494–11501.
3. Barana D., Salanti A., Orlandi M., Ali D.S., Zoia L. Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and *Arundo donax*. *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 86. P. 31–39.
4. Singh D.P., Trivedi R.K. Acid and alkaline pretreatment of lignocellulosic biomass to produce ethanol as biofuel. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 2013. 5(2). P. 727–734.
5. Guo B., Zhang Y., Yu G., Lee W.H., Jin Y.-S., Morgenroth E. Two-stage acidic–alkaline hydrothermal pretreatment of lignocelluloses for the high recovery of cellulose and hemicelluloses sugars. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2013. Vol. 169. P. 1069–1087.
6. Samar K., Bose, Vincent A., Barber, Ericka F., Alves. An improved method for the hydrolysis of hardwood carbohydrates to monomers. *Carbohydrate Polymers*. 2009. Vol. 78. P. 396–401.
7. Borrega M., Nieminen K., Sixta H. Degradation kinetics of the main carbohydrates in birch wood during hot water extraction in a batch reactor at elevated temperatures. *BioResource*. 2011. 6 (2) P. 1890–1903.
8. Hamelinck C.N., Hooijdonk G., Faaij A.P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*. 2005. Vol. 28. P. 384–410.

9. B. N. Kuznetsov, S. A. Kuznetsova, V. G. Danilov, O. V. Yatsenkova. A green one-step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood *React. Kinet. Mech. Cat.* 2011. 104. P. 337-343.
10. Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Иванченко Н.М. Экологически безопасный процесс получения целлюлозы из древесины. *Журнал СФУ. Химия.* 2008. № 1. С. 80-87. [Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Ivanchenko N.M. Ecologically friendly process of cellulose obtaining from birch wood. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2008. Vol. 1(1), P. 80-87. (in Russ.)]
11. Н.В. Гарынцева, И.Г. Судакова, Б.Н. Кузнецов. Изучение каталитической делигнификации древесины березы пероксидом водорода при атмосферном давлении. *Журнал СФУ. Химия.* 3. 2015(8). С. 422–429. [N. V. Garyntseva, I. G. Sudakova, B. N. Kuznetsov. Study of birch wood catalytic delignification by hydrogen peroxide at atmospheric pressure. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 3. 2015(8). С. 422-429. (in Russ.)]
12. Tappi, 2009. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas–liquid chromatography (Reaffirmation of T 249 cm-09).
13. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses. *J. Chromatogr. B.* 2011. V. 879. P. 1226-1240.
14. Tappi, 2006. Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T 222 om-02).
15. J. B. Sluiter, R. O. Ruiz, CH. J. Scarlata, A. D. Sluiter, D. W. Templeton. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods. *J. Agric. Food Chem.* 2010. V.58 – P. 9043–9053.
16. Tappi, 2002. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C (Reaffirmation of T 211 om-02).
17. Bassem B. Hallac, Arthur J. Ragauskas. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels Bioprod. Bioref.* 2011. V. 5. P. 215–225.
18. Hu G., Heitmann J. A., Rojas O. Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark and forest residues. *BioResources.* 2008. 3(1). P. 270–294.
19. Klinkе Н.В., Thomsen А.В., Ahring В.К. Inhibition of ethanol–producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre–treatment of biomass. Mini–review. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004. Vol. 66. P. 10–26.
20. Li H., Saeed A., Jahan S., Ni J., Heiningen A. Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hydrolysis step of the kraft-based dissolving pulp production process. *Journal of Wood Chemistry and Technology.* 2010. V. 30. P. 48–60.
21. Яценкова О.В., Чудина А.И., Скрипников А.М., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Влияние концентрации сернокислотного катализатора на гидролиз гемицеллюлоз древесины березы. *Журнал СФУ. Химия.* 2015. Т. 8 – № 2. с. 211-221. [Yatsenkova O.V., Chudina A.I., Skripnikov A.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. The Influence of Sulfuric Acid Catalyst Concentration on Hydrolysis of Birch Wood Hemicelluloses. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2015. Vol. 8 – Issue 2. P. 211-221. (in Russ.)].
22. Ch. J. Knill, J. F. Kennedy. Degradation of cellulose under alkaline conditions *Carbohydrate Polymers.* 2003. Vol. 51 (3). P. 281–300.

23. Hinterstoisser B., Salmén L. Two-dimensional step-scan FTIR: a tool to unravel the OH valencyrange of the spectrum of Cellulose I. *Cellulose*. 1999. Vol. 6. № 3. P. 251-263.

24. Feng Xu, Jianming Yu, Tesfaye Tesso, Floyd Dowel, Donghai Wang. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*. 2013. V. 104. P. 801–809.

25. И.В. Котенёва, В.И. Сидоров, И.А. Котлярова. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК–спектроскопии. *Химия растительного сырья*. 2011. № 1. С. 21–24. [I.V. Koteneva, V.I. Sidorov, I.A. Kotlarova. The analysis of modified cellulose by IR spectroscopy. *Chemistry of plant raw materials*. 2011. Vol. 1. P. 21–24. (in Russ.)].

26. M. Fan, D. Dai, B. Huang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, Fourier Transform – 2012. *Materials Analysis*, Dr. SalihSalih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0594-7.

27. В.Ю. Коринова, Н.Г. Базарнова, Ю.А. Ольхов. Влияние щелочной обработки на изменение структуры древесины. *Химия растительного сырья*. 2003. № 4. С. 17–24. [V.Yu. Korinova, N.G. Bazarnova, Yu.A. Ol'hov. The Influence of alkali treatment to change the wood structure. *Chemistry of plant raw materials*. 2003. Vol. 4. P. 17–24. (in Russ.)].