

**Экспериментальная и математическая оптимизация процесса
пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии
катализатора $MnSO_4$**

И.Г.Судакова¹, Н.В.Гарынцева¹, Б.Н. Кузнецов¹, А.И. Чудина¹

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные параметры процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора 1% мас. $MnSO_4$, обеспечивающие высокий выход целлюлозы (44,3 мас.%) с низким содержанием остаточного лигнина: температура – 100 °С, содержание H_2O_2 – 6 мас.%, CH_3COOH – 25 мас.%, ГМ 15, продолжительность – 3 ч. Полученная в оптимальных условиях целлюлоза имела следующий химический состав: целлюлоза – 92,7 мас.%, лигнин – 0,6 мас.%, гемицеллюлозы – 5,7 мас.%. Методами ИКС, РФА установлено, что полученная из древесины лиственницы целлюлоза имеет структуру, аналогичную структуре промышленной микрокристаллической целлюлозы. Разработанный каталитический метод позволяет получать, из древесины лиственницы, целлюлозу с минимальным содержанием лигнина в мягких условиях в одну стадию с высоким выходом, степенью кристалличности 0,8 и размерами кристаллитов 3,0 нм.

Ключевые слова: древесина лиственницы, делигнификация, пероксид водорода, уксусная кислота, катализатор $MnSO_4$, математическая оптимизация, целлюлоза.

Введение

Лигноцеллюлозная биомасса, в том числе и древесные отходы, является возобновляемым сырьем для производства химических продуктов и биотоплив [1–4]. Лигноцеллюлозная биомасса состоит из трех основных компонентов: целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. Традиционные технологии переработки лигноцеллюлозного сырья основаны на удалении лигнина. Глубокая степень делигнификации требуется для получения целлюлозы, используемой в процессах химической переработки в эфиры целлюлозы, искусственные волокна и наноцеллюлозы [3]. Также

высокоочищенная целлюлоза является сырьем для разрабатываемых новых процессов получения таких востребованных продуктов, как леулиновая кислота, 5-гидроксиметилфурфурол, γ -валеролактон и др. [4].

С учетом этого, разработка экологически безопасных и экономически эффективных методов глубокой делигнификации лигноцеллюлозного сырья является весьма актуальной задачей исследования. Использование органических растворителей, таких как низшие спирты [5,6] и органические кислоты (муравьиная, уксусная) [7,8] позволяет снизить температуру и повысить экологичность процессов делигнификации за счет регенерации растворителя.

Установлено, что такие окислители, как пероксид водорода и кислород интенсифицируют процессы удаления лигнина из лигноцеллюлозного сырья [9,10]. Эффективная делигнификация древесной биомассы осуществляется в среде «уксусная кислота – вода – пероксид водорода» в присутствии катализаторов на основе переходных металлов (W^{VI} , Mo^{VI} , V^V , Cu^{II} , Fe^{III} , $Mn^{II,III}$, Co^{II} , Zr^{IV} , Ti^{IV}) [11,12], которые ускоряют окислительную деструкцию лигнина [13].

В нашей предыдущей работе [14] показано, что высокую эффективность в процессе пероксидной делигнификации различных пород древесины (осина, береза, пихта, лиственница) в среде «уксусная кислота – вода» проявляет твердый катализатор TiO_2 . Его применение позволило получить в одну стадию микрокристаллическую целлюлозу с содержанием остаточного лигнина менее 1мас. % при температуре – 100 °С и продолжительности процесса – 4 ч.

Можно ожидать, что применение растворимых катализаторов в процессах переработки твердой биомассы позволит обеспечить более эффективный контакт катализатора и биомассы, а также упростит отделение катализатора от полученной целлюлозы

Из литературы известно, что ацетат марганца катализирует делигнификацию древесины тополя пероксидом водорода при комнатной

температуре [15]. Катализаторы $MnSO_4$ и ZnO ускоряют процесс делигнификации жома сахарного тростника пероксидом водорода при температуре 100 °С [16]. Преимуществом сульфата марганца, по сравнению каталитически активными соединениями вольфрама, молибдена и ванадия является его доступная цена.

Целью настоящего исследования являлась экспериментальная и математическая оптимизации процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии растворимого катализатора $MnSO_4$ с целью определения условий, обеспечивающих получение с высоким выходом целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина и установление её состава и строения.

Экспериментальная часть

Исходные материалы

В качестве исходного сырья использовали опилки (фракция 2,0–5,0 мм) древесины лиственницы сибирской (*Larix Sibirica*) средней стволовой части. Содержание основных компонентов древесины лиственницы (% от массы абсолютно сухой древесины): целлюлоза – 41,2; лигнин – 28,1; гемицеллюлозы – 26,4; экстрактивные вещества – 2,0; зола – 1,0. Для приготовления делигнифицирующего раствора использовали уксусную кислоту марки «х.ч.» (ГОСТ 61–75), пероксид водорода (ГОСТ 177–88) и дистиллированную воду (ГОСТ 6709–72). В качестве катализатора использовали $MnSO_4 \cdot H_2O$ марки «х.ч.» (ГОСТ 435 – 77). Все реактивы приобретены в ЗАО «Химреактивснаб» (Россия).

Процесс делигнификации

Делигнификацию древесины лиственницы проводили в стеклянном реакторе объемом 250 мл, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации состоял из смеси «ледяной» уксусной кислоты (концентрацию варьировали от 15 до 30 мас.%), пероксида водорода (концентрация 2-6 мас.%) и дистиллированной воды.

Гидромуль (ГМ) был равен 10, 15 и 20. Делигнификацию проводили в течение 4 ч при температурах 70, 80, 90 и 100 °С при постоянном перемешивании. Температуру в реакторе поддерживали с помощью термостата “Термекс” (Томск, Россия). Катализатор $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ добавляли в количестве 1 мас.% от навески древесины (в пересчете на чистый MnSO_4).

Целлюлозный продукт, полученный в процессе делигнификации, отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, и высушивали при 105°С.

Выход целлюлозных продуктов определяли гравиметрическим методом, и рассчитывали по уравнению:

$$Y = \frac{m}{m_0} \cdot 100,$$

где Y – выход целлюлозного продукта, мас. %, m – масса абсолютно сухого целлюлозного продукта, г, m_0 – масса абсолютно сухой древесины, г.

Анализ целлюлозного продукта

Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте определяли с использованием 72%-ной серной кислоты в модификации Комарова [17], содержание целлюлозы – методом Кюршнера, гемицеллюлоз гидролизом 2%-ной соляной кислотой по методу Макэна и Шоорля [18].

Регистрацию спектров в области 4000–400 см^{-1} осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (фирма Bruker, Германия). Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК – спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 4 мг образца в матрице бромистого калия.

Рентгенограммы образцов целлюлозы получали с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro с излучением CuK_α ($\lambda = 0,154$ нм).

Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов 2θ от 10° до 50° с шагом $0,01^\circ$ на образцах целлюлозы в кювете диаметром 2,5 см.

Индекс кристалличности целлюлозы (ИК) рассчитывали из отношения высоты между интенсивностью кристаллического пика ($I_{002} - I_{AM}$) и суммарной интенсивности (I_{002}) после вычитания фонового сигнала, по формуле:

$$\text{ИК} = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}},$$

где I_{002} – высота 002 пика, I_{AM} – высота минимума между 002 и 101 пиками [19].

Размер кристаллитов образца целлюлозы рассчитывали, используя уравнение Шеррера:

$$L_{002} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta},$$

где L_{002} – размер кристаллита, нм; K – коэффициент, равный 0,94; λ – длина волны рентгеновского излучения, 0,154 нм; B – ширина пика; θ – дифракционный угол соответствующего пика, 22° [20].

Результаты и обсуждение

Экспериментальная оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины лиственницы

Изучено влияние условий проведения процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы (температура, концентрация пероксида водорода и уксусной кислоты, гидромодуль) на выход и состав целлюлозных продуктов.

В промышленности процесс получения целлюлозы осуществляют при температурах $120\text{--}130^\circ\text{C}$ [21]. В настоящей работе исследована возможность получения качественной целлюлозы при более низких температурах: $70\text{--}100^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности процесса на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных каталитической

пероксидной делигнификацией древесины лиственницы. (CH_3COOH – 30 мас.%, H_2O_2 – 6 мас.%, ГМ – 15, катализатор – MnSO_4).

Т °С	Время, ч	Выход целлюлозного продукта, %	Состав целлюлозного продукта, %		
			Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
70	2	60,3	68,3	22,8	7,9
	3	59,6	69,1	22,8	7,1
	4	58,7	70,2	22,0	6,8
80	2	59,1	69,7	22,3	7,0
	3	58,7	70,2	22,3	6,5
	4	53,3	77,3	14,9	6,8
90	2	54,4	75,7	17,0	6,3
	3	50,4	81,8	9,8	7,4
	4	46,7	88,2	3,9	6,9
100	2	49,0	84,0	9,5	5,5
	3	44,3	92,7	0,6	5,7
	4	43,9	93,8	0,6	4,6

С ростом температуры делигнификации от 70 до 100 °С продолжительности процесса от 2 до 4 часов происходит снижение содержания в целлюлозных продуктах остаточного лигнина и гемицеллюлоз при одновременном возрастании содержания целлюлозы (табл.1). Наиболее качественные целлюлозные продукты, содержащие 92,7 – 93,8 мас.% целлюлозы и 0,6 мас.% лигнина образуются при температуре делигнификации 100 °С и продолжительности процесса 3 – 4 часа (табл.1). Выход целлюлозного продукта снижается в интервале температур делигнификации 70 – 100 °С от 60,3 (70 °С, 2 ч.) до 43,9 мас.% (100 °С, 4 ч.).

В работе [22] показано, что в присутствии твердого катализатора 1 мас. % TiO_2 , при температуре 90 °С и продолжительности процесса 4 ч содержание остаточного лигнина в целлюлозе составило 9,5 мас. %. Как следует из приведенных в таблице 1 данных, при использовании растворимого катализатора MnSO_4 (1мас. %) в аналогичных условиях, содержание остаточного лигнина в целлюлозе в 2,5 раза ниже и составляет

3,9 мас. %. Однако, для получения целлюлозы с содержанием лигнина менее 1 мас. %, необходимо повышение температуры процесса до 100 °С.

Изучено влияние концентрации пероксида водорода, уксусной кислоты в реакционном растворе и гидромодуля на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины лиственницы в присутствии катализатора $MnSO_4$ (Рис.1,2).

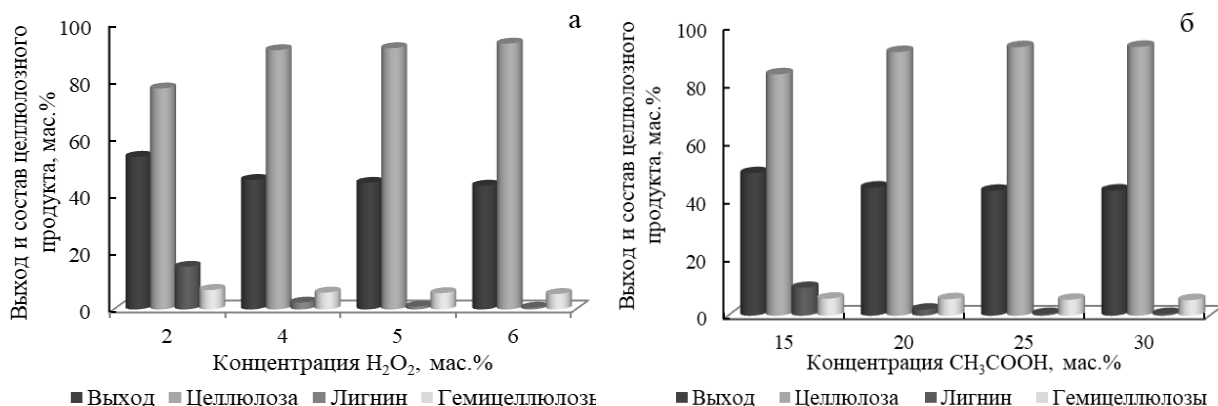


Рис. 1. Влияние концентрации H_2O_2 (а) и CH_3COOH (б) на выход и состав целлюлозных продуктов пероксидной делигнификации древесины лиственницы (температура – 100 °С; продолжительность – 4 ч.; ГМ = 15, катализатор - 1 % $MnSO_4$, концентрация CH_3COOH (а) – 30 мас.%; концентрация H_2O_2 (б) – 6 мас.%).

При начальной концентрации пероксида водорода в делигнифицирующем растворе 2 мас. % образуется целлюлозный продукт с высоким содержанием остаточного лигнина – 14,9 мас. % (рис.1а). Увеличение концентрации H_2O_2 в реакционном растворе до 6 мас. % позволяет получить целлюлозу с содержанием остаточного лигнина 0,6 мас. % при выходе целлюлозного продукта 43,9 % от массы исходной древесины (рис.1а).

Изучение влияния концентрации уксусной кислоты на процесс каталитической делигнификации древесины лиственницы показало, что для получения целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина ее содержание в реакционной среде должно составлять не менее 25 мас. % (рис.1б).

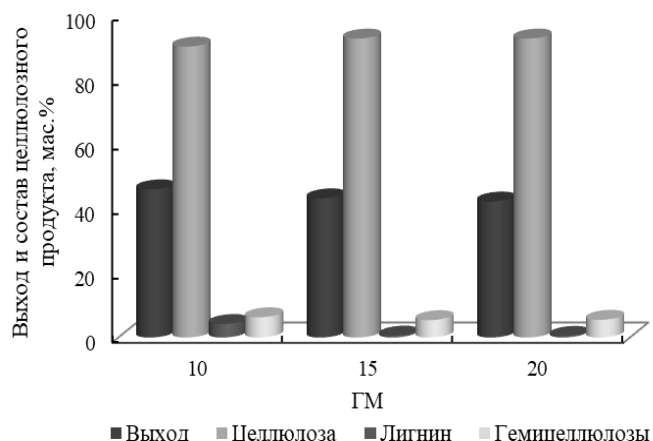


Рис. 2. Влияние гидромодуля процесса на выход и состав целлюлозных продуктов пероксидной делигнификации древесины лиственницы (H_2O_2 – 6 мас. %; CH_3COOH – 25 мас.%; температура – 100 °С; продолжительность – 4 ч, катализатор - 1 % мас. $MnSO_4$).

Было обнаружено, что при низком гидромодуле (ГМ) процесса каталитической делигнификации древесины равным 10, образуются целлюлозные продукты с высоким содержанием остаточного лигнина (рис.2). Одной из возможных причин этого является затрудненная диффузия реагентов и продуктов деполимеризации лигнина из древесной матрицы. При увеличении гидромодуля с 10 до 20 возрастает содержание целлюлозы, а количество остаточного лигнина в целлюлозном продукте составляет менее 1 мас. %.

На основании экспериментальных данных были определены оптимальные условия проведения процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии растворимого катализатора $MnSO_4$: CH_3COOH – 25 мас.%, H_2O_2 – 6 мас. %, ГМ – 15.

Математическая оптимизация условий процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины лиственницы

Оценку влияния параметров на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте и математическую оптимизацию процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы проводили с

использованием пакета прикладных программ *Statgraphics Centurion XVI*, блок *DOE (Design of Experiment)* [23].

Основной целью дисперсионного анализа являлся поиск условий процесса окислительной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора $MnSO_4$, при которых происходит наиболее полное удаление лигнина. Поэтому в качестве отклика Y выбрали содержание остаточного лигнина, выраженное в мас. %. Переменные факторы, включенные в исследование по планированию эксперимента, представлены в табл.2

Таблица 2. Данные для планирования эксперимента

Характеристики плана	Переменные факторы				
	Температура (X_1), °C	Продолжительность (X_2), ч	Концентрация H_2O_2 (X_3), мас. %	Концентрация CH_3COOH (X_4), мас. %	ГМ (X_5)
Основной уровень (0)	95	3,5	5	25	15
Верхний уровень (+)	100	4	6	30	20
Нижний уровень (-)	90	3	4	20	10

Одним из лучших планов эксперимента для изучения влияния пяти независимых переменных является план Хартли (табл.3).

Таблица 3. Характеристика плана Хартли

Показатель	Значение показателя
Ядро плана	ДФЭ типа 2^{5-1}
Генерирующее соотношение	$X_5 = X_1 X_2 X_3 X_4$
Число опытов в центре плана $n_0 = 2 \cdot 5 + 1$	11
Общее число опытов $N = 2^{5-1} + 2 \cdot 5 + 1$	27

Математическая проверка статистической значимости каждого коэффициента регрессии путем сравнения среднего квадрата с оценкой экспериментальной ошибки показала, что 5 коэффициентов имеют Р-значения менее 0,05, это свидетельствует о том, что они отличаются от нуля при уровне достоверности 95%.

Таким образом, с отсеиванием незначимых коэффициентов, получено линейное уравнение регрессии, адекватно описывающее данную модель процесса делигнификации:

$$Y = 82,7154 - 1,5288 \cdot X_1 - 2,4375 \cdot X_2 + 5,0187 \cdot X_3 - 0,0288 \cdot X_4 + 3,1713 \cdot X_5 \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что наибольший эффект на изменение содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте оказывают: начальная концентрация пероксида водорода в реакционном растворе и ГМ процесса делигнификации.

В этом исследовании был применен метод построения поверхности отклика, для оптимизации процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора $MnSO_4$, чтобы максимизировать выход целлюлозы с минимальным содержанием лигнина. На основании экспериментальных данных и предварительных расчетов, были выбраны следующие факторы: концентрация H_2O_2 в реакционном растворе (X_1) и гидромодуль процесса делигнификации (X_2). Фиксированные параметры: температура – 100 °С, продолжительность процесса – 4 часа, концентрация CH_3COOH – 25 мас.%. В качестве выходных параметров были выбраны следующие: Y_1 – выход целлюлозного продукта, мас.%; Y_2 – содержание целлюлозы в продукте, мас.%; Y_3 – содержание лигнина в продукте, мас.%. Оптимизацию проводили с использованием обобщенного параметра (Wa), включающего в себя данные по выходу целлюлозного продукта, содержанию целлюлозы и остаточного лигнина в целлюлозном продукте, и рассчитывали по уравнению:

$$Wa = \frac{\sum_{j=1}^p \delta_j d_j}{\sum_{j=1}^p \delta_j},$$

где δ - вес выходного параметра $0 \leq \delta_j \leq 1$; d_j - частная функция полезности, которая была рассчитана согласно уравнению:

$$d_j = \frac{\varphi_0(x) - y_j^{(-)}}{y_j^{(+)} - y_j^{(-)}}$$

где $\varphi_0(x)$ - отклик выходного параметра в точке X; $y_j^{(+)}$. $y_j^{(-)}$ - лучшие и худшие значения выходных параметров, в пределах исследуемой области.

Результаты реализации матрицы планирования эксперимента приведены в таблице 4.

Таблица 4. Матрица оптимизации процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора $MnSO_4$ и результаты ее реализации

Номер опыта	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	d_1	d_2	d_3	W_a
1	2	10	56,7	72,4	19,6	0,0200	0,0182	0,0200	0,0196
2	4	10	49,7	82,8	9,9	0,4867	0,4909	0,5050	0,5857
3	6	10	44,8	90,5	2,2	0,8133	0,8900	0,8400	0,8459
4	2	15	53,4	77,3	14,9	0,2400	0,2405	0,2550	0,2476
5	4	15	45,3	90,7	2,4	0,7800	0,8500	0,8800	0,8475
6	6	15	43,3	93,0	0,6	0,9134	0,9545	0,9700	0,9520
7	2	20	51,9	79,8	13,4	0,3400	0,3546	0,3300	0,3387
8	4	20	44,4	91,0	1,8	0,8400	0,8637	0,9100	0,8809
9	6	20	42,3	93,0	0,5	0,9800	0,9545	0,9750	0,9711
$Y^{(-)}$			57	72	20				
$Y^{(+)}$			42	94	0				
δ			0,5	0,5	1				

Зависимость обобщенного параметра оптимизации (W_a) от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии растворенного катализатора $MnSO_4$ хорошо аппроксимируется следующим уравнением регрессии:

$$W_a = -1,83491 + 0,7074 \cdot X_1 + 0,0963 \cdot X_2 - 0,0572 \cdot X_1^2 - 0,0046 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,0018 \cdot X_2^2 \quad (2)$$

На удовлетворительные прогностические свойства уравнения регрессии указывает высокое значение коэффициента детерминации—99,6 %.

Графическое отображение зависимости выходного параметра (Wa) от переменных факторов X_1 и X_2 в виде поверхности отклика представлено на рисунке 3.

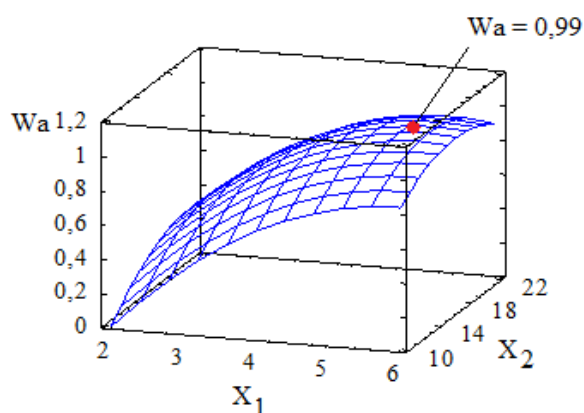


Рис. 3. Поверхность отклика обобщенного параметра (Wa) оптимизации процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора $MnSO_4$: X_1 – концентрация H_2O_2 , X_2 – гидромодуль.

Рассчитанные по уравнениям (1) и (2) оптимальные условия процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора $MnSO_4$ хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл.5).

Таблица 5. Сравнение оптимальных условий процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы, полученных экспериментальным путем и рассчитанных по регрессионным уравнениям.

Показатели	Экспериментальные данные	Расчётные данные
Концентрация H_2O_2 , мас.%	6,0	5,8
Концентрация CH_3COOH , мас.%	25,0	25,0
ГМ процесса	15	15,2
Температура, °С	100	100
Продолжительность, ч	3-4	3

При оптимальных условиях процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии растворимого катализатора $MnSO_4$

выход целлюлозного продукта составил 44,3 мас.% с содержанием в нем целлюлозы – 92,7 мас.% и остаточного лигнина – 0,6 мас.%.

Изучение строения целлюлозы, полученной каталитической пероксидной делигнификацией древесины лиственницы в оптимальных условиях

Строение целлюлозы, полученной в процессе пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора $MnSO_4$ в оптимальных условиях, было изучено методами ИКС и РФА.

На рисунке 4 представлены ИК – спектры образцов целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией в присутствии катализатора $MnSO_4$ и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) Vivapur 101.

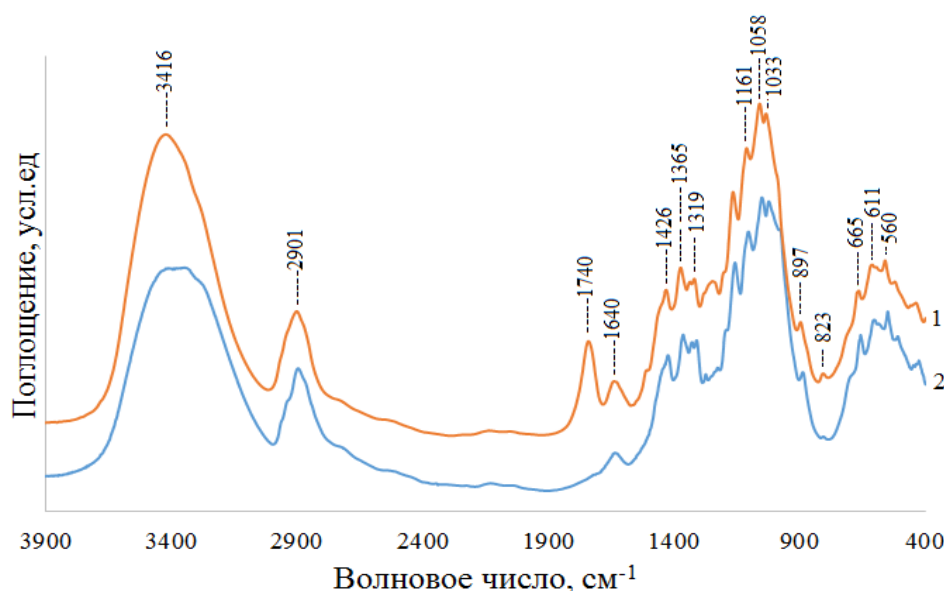


Рис. 4. ИК – спектры образцов целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией древесины лиственницы, в присутствии катализатора $MnSO_4$ в оптимальных условиях (1) и МКЦ Vivapur (2)

В ИК–спектрах обоих образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы: валентные колебания –ОН групп, связанные водородными связями при 3400см^{-1} ; валентные колебаний –СН групп при 2900см^{-1} ; -СН деформационные колебания при 1430 см^{-1} ; С-О-С асимметричные колебания при 1163см^{-1} ; колебания глюкозного кольца (асимметричные) в области 1110см^{-1} ; колебания β -гликозидных связей

между единицами глюкозы в целлюлозе при 895см^{-1} . Адсорбированная вода проявляется при 1640 см^{-1} .

В ИК – спектре образца целлюлозного продукта присутствует полоса поглощения в области $1700\text{-}1740\text{ см}^{-1}$ соответствующая ацетил или уроновым эфирным группам гемицеллюлоз. Эта полоса поглощения указывает на неполное удаление гемицеллюлоз в процессе делигнификации. Также в спектре целлюлозного продукта, отсутствуют полосы поглощения характерные для фенилпропановых единиц лигнина ($1605 - 1593$, $1515 - 1495$ и $1470 - 1460\text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о протекании глубокой окислительной деструкции лигнина в данных условиях.

На рисунке 5 приведены дифрактограммы образцов целлюлозы, полученной из древесины лиственницы пероксидной делигнификацией в присутствии катализатора MnSO_4 и МКЦ Vivapur. Дифрактограммы целлюлозного продукта и образца промышленной МКЦ практически идентичны и имеют максимумы в области углов 2θ : $15,2^\circ$, $16,2^\circ$, $22,5^\circ$, относящиеся к отражению от плоскостей: 110 , 101 ; 002 ; кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [19].

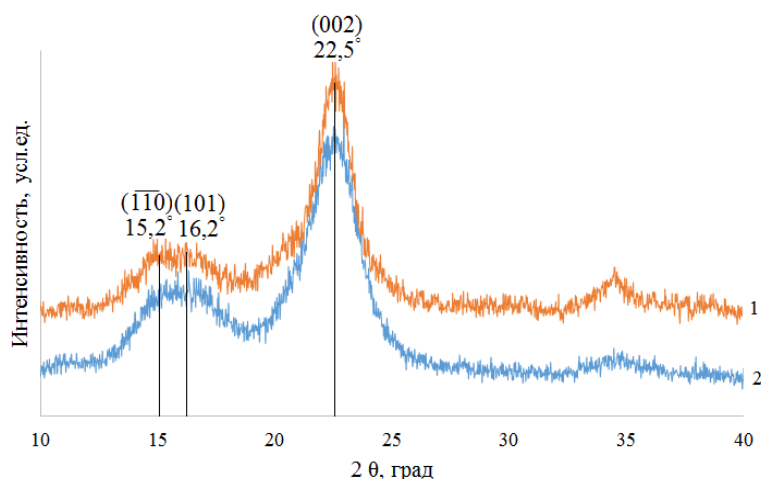


Рис. 5. Дифрактограммы образцов целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией древесины лиственницы в присутствии катализатора MnSO_4 (1) и МКЦ Vivapur (2).

Химический состав, индекс кристалличности (ИК), размер кристаллитов (L_{002}) образцов целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией древесины лиственницы в оптимальных условиях в присутствии катализатора $MnSO_4$ и МКЦ Vivapur 101, представлены в табл.6.

Таблица 6. Химический состав, индекс кристалличности (ИК), размер кристаллитов (L_{002}) и степень полимеризации (СП) образцов целлюлозы

Образец	Химический состав целлюлозного продукта, мас. %.			ИК	L_{002} , нм	СП
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы			
Целлюлоза, полученная из древесины лиственницы	92,7	0,6	5,7	0,80	3,0	700
МКЦ Vivapur 101	94,8	-	3,2	0,75	3,5	350

Таким образом, в результате выполненного исследования, установлена возможность получения целлюлозы с надмолекулярной структурой и химическим составом характерными для микрокристаллической целлюлозы пероксидной делигнификацией в мягких условиях (температура $100^{\circ}C$, атмосферное давление) древесины лиственницы в присутствии растворимого катализатора $MnSO_4$.

Регенерация катализатора

Для регенерации катализатора $MnSO_4$ использовали метод химического осаждения, который широко используется для выделения марганца из сточных вод [24]. Этот метод включает превращение растворимых солей марганца в нерастворимый осадок гидроксидов марганца. В работе регенерацию катализатора проводили, выделяя его из отработанного раствора, образующегося после отделения и промывки целлюлозы. Отработанный раствор концентрировали под вакуумом, удаляя до 95 % водного раствора. Полученный концентрированный раствор $MnSO_4$ содержит ≤ 1 мас. % непрореагировавшего H_2O_2 , что позволяет при

добавлении раствора NaOH, окислить двухвалентный марганец до четырехвалентного и трехвалентного с образованием нерастворимых гидроксидов $Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$. Полученный осадок отфильтровывали и обрабатывали концентрированной серной кислотой для получения сульфата марганца (II). Раствор концентрировали на роторном испарителе, до начала выпадения осадка $MnSO_4$, затем сушили его до постоянного веса, при 160 °С. Потери при регенерации катализатора составили около 10 %.

Заключение

Изучено влияние основных параметров процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы (температура, время, концентрации исходных реагентов, гидромодуль) в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора $MnSO_4$ (1 % мас.) на выход и состав целлюлозы. По результатам экспериментальной и математической оптимизации процесса установлены оптимальные условия его осуществления, которые позволяют получить целлюлозу с выходом 44,3 мас.% и минимальным содержанием остаточного лигнина 0,6 мас.% из древесины лиственницы в одну стадию: концентрация уксусной кислоты – 25 мас.%, концентрация пероксида водорода – 6 мас.%, гидромодуль – 15, температура – 100 °С, время – 3 ч.

Полученная в оптимальных условиях целлюлоза имеет следующий химический состав: целлюлоза – 92,7 мас. %, лигнин – 0,6 мас. %, гемицеллюлозы – 5,7 мас.%. Методами ИКС и РФА установлено, что структура целлюлозы, полученной в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора 1 % мас. $MnSO_4$, аналогична структуре промышленной микрокристаллической целлюлозы и имеет степень кристалличности 0,8 и размер кристаллитов 3,0 нм.

Показана возможность применения для регенерации катализатора $MnSO_4$ метода химического осаждения, используемого для выделения марганца из сточных вод.

Литература

1. Raud M., Kikas T., Sippula O., Shurpali N.J. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019.111, p. 44-56.
2. Zhang K., Pei Z., Wang D. // Bioresource Technology. 2016, 199, p. 21–33.
3. Brinchi L., Cotana F., Fortunati E., Kenny J.M. // Carbohydrate Polymers. 2013. 94, p. 154-169.
4. Li X., Xu R., Yang J., et al. // Industrial Crops and Products. 2019.130, p. 184-197.
5. Brosse N., Hage R.E., Sannigrahi P., Ragauskas A. // Cellul. Chem. Technol. 2010.V. 44 № 1-3.p. 71-78.
6. Oliet M., Garcia J., Rodriguez F., Gilarranz M. // Chem. Eng. J. 2002.V. 87. № 2.p.157–162.
7. Pan X., Sano Y. // Bioresour. Technol. 2005.V. 96. № 11.p.1256–1263.
8. Abad S., Santos V., Parajó J. // Holzforschung. 2000. V. 54. № 5.p.544–552.
9. Argyropoulos D.S. Oxidative Delignification Chemistry: Fundamentals and Catalysis. American Chemical Society (Distributed by Oxford University Press): Washington, DC. 2001. 536 p. doi.org/10.1021/ja015273o
10. Suchy M., Argyropoulos D. S. Oxidative Delignification Chemistry. American Chemical Society (Distributed by Oxford University Press): Washington, DC. 2001. Chapter 1. p. 2-43. DOI:10.1021/bk-2001-0785.ch001
11. Collinson S.R., Thielemans W. // Coordination Chemistry Reviews. 2010. V. 254. p. 1854–1870.
12. Ramadoss G., Muthukumar K. // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. V. 28. p. 207–217.
13. Ruoshui Ma, Yan Xu, Xiao Zhang // ChemSusChem Reviews. 2015. V. 8. № 1. 24 – 51. doi.org/10.1002/cssc.201402503

14. Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Яценкова О.В., Гарынцева Н.В., Ратабоул Ф., Дьякович Л. // Катализ в промышленности. 2018. т. 18, № 3. С. 80-88.
15. Lucas M., Hanson S.K., Wagner G.L., et al. // Bioresource Technology. 2012. V. 119. p. 174–180.
16. Ramadoss G., Muthukumar K. // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 260. p. 178–187.
17. Tappi standard: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 1998. Standard T 222 Om-98. Technical association of the pulp and paper industry, Atlanta, p 5.
18. Sjöström E., Alern R. Analytical Methods in Wood Chemistry. Pulping and Papermaking. Springer-Verlag, Berlin. 1999.
19. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., et al. // Biotechnology and Biofuels. 2010. V. 3. p. 10. doi.org/10.1186/1754-6834-3-10
20. Thakur V.K., Thakur M.K. Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry. Taylor & Francis Group. LLC. 2016. 923 p.
21. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1990. 600 с.
22. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., et. al. // Wood Science and Technology. 2018. V. 52. Is. 5. pp. 1377-1394.
23. ПенР.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. – Красноярск: СибГТУ-Кларетианум, 2003. – 246 с.
24. Patil D.S., Chavan S.M., Oubagaranadin J.U.K.// J. Environ. Chem. Eng. 2016. V. 4. № 1. p. 468-487, 10.1016/j.jece.2015.11.028