

## **Optimization of the process of abies wood peroxide delignification in the medium “formic acid-water” in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst**

**Natalya V. Garyntseva<sup>a</sup>, Irina G. Sudakova<sup>a</sup>,**

**Anna I. Chudina<sup>a</sup>, Yuri N. Malyar<sup>a,b</sup>, Boris N. Kuznetsov<sup>a,b</sup>**

*<sup>a</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology,  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, FRC KSC SB RAS  
50 /24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*<sup>b</sup> Siberian Federal University  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

The experimental and mathematical optimization of abies wood peroxide delignification process in the formic acid - water medium in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst was carried out. It was established that in the temperature range 70-100 °C the rate constants of the delignification process vary between 0.4 and  $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . The optimal parameters for the production of cellulose product with a residual lignin content of  $\leq 3 \text{ wt.}\%$  were determined (temperature 100 °C, concentration H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 wt.%, HCOOH 38 wt.%, LWR 15, time 4 h). The features of abies wood peroxide delignification processes in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst in “formic acid – water” and “acetic acid – water” were compared. It was shown the possibility of abies wood fractionation in the medium “formic acid-water” to high-quality cellulose with the yield of 94 wt.% (the content of residual lignin 2.3 wt.%) and to low molecular weight lignin with the yield of 21 wt.% (average molecular weight 1854 g /mol and polydispersity 1.65). The obtained chemically active lignin can be used for the production such valuable products as enterosorbents, nanoporous carbon materials, aerogels.

Key words: abies wood, peroxide delignification, formic acid, catalyst TiO<sub>2</sub>, cellulose, lignin

УДК 676.1.022.6.001.5

**Оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора  $TiO_2$**

**Н.В. Гарынцева<sup>а</sup>, И.Г. Судакова<sup>а</sup>, А.И. Чудина<sup>а</sup>, Ю.Н. Маляр<sup>а,б</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>а,б</sup>**

*<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН*

*Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50–24*

*<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет*

*Россия, 660049, Красноярск, пр. Свободный, 79*

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

Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора  $TiO_2$ . Установлено, что в интервале температур 70-100°C константы скорости процесса делигнификации варьируются от 0,4 до  $3,2 \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>. Определены оптимальные условия получения целлюлозного продукта с содержанием остаточного лигнина  $\leq 3$  мас.‰: температура 100°C, концентрации  $H_2O_2$  10 мас.‰,  $HCOOH$  38 мас.‰, гидромодуль 15, продолжительность 4 ч. Сопоставлены особенности процессов пероксидной делигнификации древесины пихты в присутствии катализатора  $TiO_2$  в среде «муравьиная кислота - вода» и «уксусная кислота – вода». Показана возможность фракционирования древесины пихты в среде «муравьиная кислота-вода» на качественную целлюлозу с выходом 94 мас.‰ (содержание остаточного лигнина 2,3 мас.‰) и низкомолекулярный лигнин с выходом 21 мас.‰ (средневесовая молекулярная масса 1854 г/моль, полидисперсность 1,65). Полученный химически активный лигнин может использоваться для получения таких востребованных продуктов как энтеросорбенты, нанопористые углеродные материалы, аэрогели.

Ключевые слова: древесина пихты, пероксидная делигнификация, муравьиная кислота, катализатор  $TiO_2$ , целлюлоза, лигнин

### **Введение**

Традиционные технологии получения целлюлозы являются энергоемкими и экологически опасными [1,2]. Разрабатываемые альтернативные способы делигнификации основаны на использовании не содержащих серу и хлор, органических растворителей и их

смесей с водой. В качестве растворителя используют различные классы органических соединений: спирты, кислоты, альдегиды, кетоны, ароматические соединения [3-7].

Процессы делигнификации древесины в среде органических кислот интенсивно исследуются в настоящее время. При этом широко используются уксусная и муравьиная кислоты для делигнификации лигноцеллюлозного сырья различной природы: лиственной [8-10] и хвойной древесины [11], недревесных растений [12,13]. В описанных процессах органосольвентной делигнификации концентрация карбоновой кислоты составляет 60-90 мас. %.

Степень делигнификации и качество целлюлозного продукта органосольвентной делигнификации возрастает в присутствии добавок пероксида водорода [14]. Наиболее исследован процесс Milox, который осуществляется в 2 или 3 стадии в среде уксусной или муравьиной кислот (концентрации 60-90 мас. %) и пероксида водорода (60-200 кг/т сырья), при температурах 60 - 100°C, и продолжительности 1,5 - 5 часов [15]. Существенным недостатком этого процесса является его многостадийность и необходимость применения высокой концентрации органических кислот.

Ранее нами была показана возможность одностадийного получения качественной целлюлозы пероксидной делигнификацией древесины пихты в среде разбавленной уксусной кислоты (30 мас. %) при температуре  $\leq 100^\circ\text{C}$  в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$  [16].

Известно, что природа органического растворителя может оказывать существенное влияние на эффективность процессов органосольвентной делигнификации, на выход и состав целлюлозных продуктов [17].

Целью настоящей работы являлось экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде разбавленной муравьиной кислоты в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$ , изучение состава и строения получаемых продуктов.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция 2 – 5 мм) древесины пихты (*Abies sibirica* L.), заготовленной в лесной зоне города Красноярск. Химический состав древесины пихты, мас. %: целлюлоза – 48,8; лигнин – 26,8; гемицеллюлозы – 17,7; экстрактивные вещества – 6,2; зола – 0,5.

Делигнификацию древесины пихты осуществляли в стеклянном реакторе объемом 250 см<sup>3</sup>, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Навеску древесины массой 8 г помещали в реактор, и приливали ранее приготовленной

реакционной смесью. Раствор заданной концентрации готовили из смеси концентрированной муравьиной кислоты (90 мас.%), пероксида водорода (36 мас.%) и дистиллированной воды, затем добавляли порошок катализатора  $\text{TiO}_2$ .

Делигнификацию проводили в интервале температур 70–100 °С при продолжительности 1–4 ч. В составе реакционной смеси начальную концентрацию пероксида водорода варьировали от 2 до 12 мас.%, концентрацию муравьиной кислоты от 20 до 40 мас.%, гидромодуль от 10 до 20. Концентрация катализатора  $\text{TiO}_2$  составляла 1 % от массы абсолютно сухой древесины.

После делигнификации целлюлозный продукт отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали при 103 °С.

Содержание остаточного лигнина в целлюлозных продуктах определяли по методу Классона с использованием 72%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [18].

Определение содержания целлюлозы проводили по методу Кюршнера и Хофферас использованием азотно-спиртовой смеси [18].

Регистрация ИК спектров выполнена на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27. Съёмку осуществляли в области 4000—400  $\text{см}^{-1}$ . Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съёмки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 5 мг образца целлюлозы или лигнина в матрице бромистого калия.

Морфологию образцов целлюлозы характеризовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе SEM TM-1000 HITACHI (Япония). Съёмку выполняли при увеличении до 10 000 раз с разрешением 35 нм.

Элементный состав лигнина определяли с использованием анализатора Thermoquest HCNS - O EA FLASH TM 1112.

Молекулярное-массовое распределение образца лигнина определяли с помощью метода гелепроникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием. Навеску образцов лигнина с концентрацией 5 мг/мл растворяли в ТГФ в течение 24 часов, затем отфильтровывали через 0,45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250 ppm бутилгидрокситолуола. Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США) Скорость подачи элюента 1 мл/мин, объемом вводимой пробы 100 мкл.

## Результаты и обсуждение

*Оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода»*

Было исследовано влияние условий процесса делигнификации древесины пихты (температуры, продолжительности, концентрации муравьиной кислоты и пероксида водорода, гидромодуля) на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте.

На рисунке 1 представлены данные по динамике изменения содержания остаточного лигнина в продуктах процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «НСООН – Н<sub>2</sub>О» в интервале температур 70-100°С. Условия делигнификации были выбраны таким образом, чтобы полученные результаты можно было сопоставить с результатами по делигнификации древесины пихты в среде разбавленной уксусной кислоты [16].

Из полученных данных следует, что наиболее полная делигнификации древесины достигается при температуре 100 °С и продолжительности 4 ч.

Ранее было установлено[16], что процесс пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора TiO<sub>2</sub> описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$C = C_0 e^{-kt},$$

где  $C$  – концентрация лигнина в целлюлозном продукте,  $C_0$  – исходная концентрация лигнина в древесине,  $k$  – константа скорости реакции,  $t$  – время делигнификации.

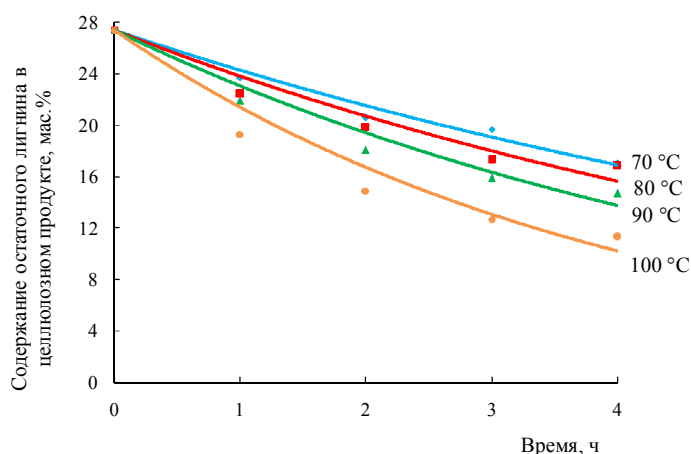


Рис. 1. Динамика изменения содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах, полученных пероксидной делигнификацией древесины пихты в среде «НСООН – Н<sub>2</sub>О» в присутствии катализатора TiO<sub>2</sub> (НСООН – 30 мас.%, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> – 6 мас.%, гидромодуль 15)

Fig.1. Dynamics of residual lignin content in cellulosic products obtained by peroxide delignification of abies wood in a "НСООН - Н<sub>2</sub>О" medium in the presence of a TiO<sub>2</sub> catalyst (НСООН - 30 wt.%, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> - 6 wt.%, LWR 15)

С использованием данного уравнения были рассчитаны константы скорости процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора  $TiO_2$  (таблица 1).

Таблица 1. Константы скорости пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора  $TiO_2$  (HCOOH – 30 мас.%,  $H_2O_2$  – 6 мас.%, гидромодуль 15)

Table 1. Rate constants of abies wood peroxide delignification in formic acid-water medium in the presence of  $TiO_2$  catalyst (HCOOH - 30 wt.%,  $H_2O_2$  - 6 wt.%, LWR 15)

Температура, °C	$k \cdot 10^{-4}$ , мин <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
70	0,4	0,95
80	1,3	0,94
90	2,4	0,98
100	3,2	0,95

Значения констант скоростей варьируются в изученном температурном интервале от  $0,4$  до  $3,2 \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>.

Влияние концентрации муравьиной кислоты, пероксида водорода и гидромодуля процесса делигнификации на содержание остаточного лигнина в целлюлозных продуктах иллюстрируется рисунком 2 (а-в).

При концентрации муравьиной кислоты 30 мас.% и пероксида водорода 6 мас.% образуется целлюлозный продукт с высоким содержанием остаточного лигнина (11,7 мас.%). Увеличение концентрации муравьиной кислоты до 40 мас.% приводит к снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте до 7,5 мас.% (рис. 2а).

Наибольшее влияние на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте оказывает концентрация пероксида водорода (рис. 2б). Увеличение концентрации пероксида водорода от 2 до 12 мас.% (при содержании муравьиной кислоты 35 мас.%) приводит к уменьшению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте от 20 до 1,3 мас.%.

Гидромодуль процесса (отношение жидкость/твердое) также влияет на выход целлюлозного продукта и содержание в нем остаточного лигнина. Увеличение гидромодуля способствует лучшей диффузии реагента в межклеточное пространство и отводу продуктов окисления лигнина в раствор [19]. Однако, проведение процесса делигнификации при неоправданно высоком значении гидромодуля экономически нецелесообразно.

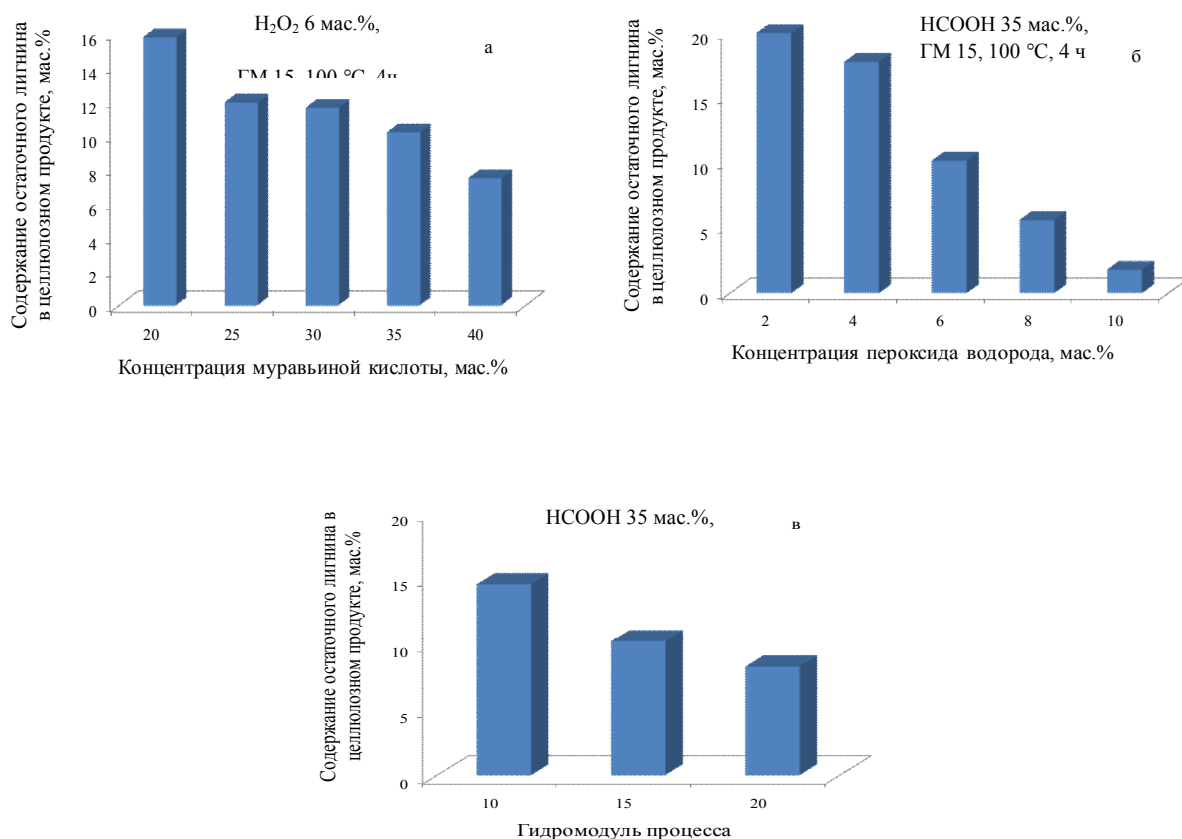


Рис. 2. Влияние концентрации муравьиной кислоты (а), концентрации пероксида водорода (б) и гидромодуля процесса (в) на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте из древесины пихты

Fig.2. The influence of the formic acid concentration (а), the hydrogen peroxide concentration (б) and the LWR (в) on the residual lignin content in cellulosic product from abies wood

Как следует из рисунка 2в, при гидромодуле 10 (концентрация  $H_2O_2$  6 мас.%,  $HCOOH$  35 мас.%) образуется целлюлозный продукт с высоким содержанием остаточного лигнина (14,6 мас.%). Увеличение гидромодуля до 15 и 20 приводит к уменьшению содержания остаточного лигнина в продукте до 10,2 и 8,3 мас.% соответственно. Из полученных данных следует, что для снятия диффузионных ограничений и уменьшения расхода реагентов процесс делигнификации предпочтительно проводить при гидромодуле 15.

С учетом полученных экспериментальных результатов была проведена математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора  $TiO_2$ .

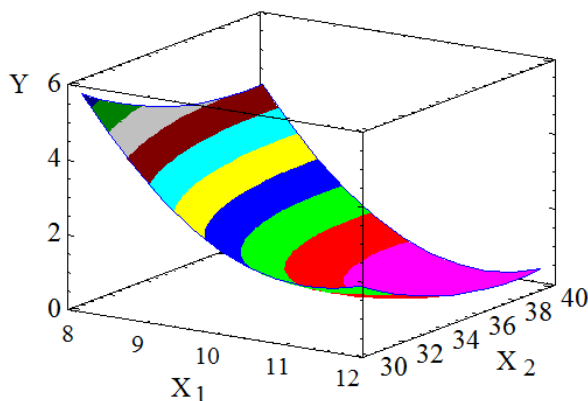
В качестве переменных параметров использовали:  $X_1$  – концентрация  $H_2O_2$  в реакционном растворе (8-12 мас.%);  $X_2$  – концентрация  $HCOOH$  (30-40 мас.%). Выходной параметр:  $Y$  - содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, мас.%.

Фиксированные параметры: температура 100°C, продолжительность 4ч, катализатор TiO<sub>2</sub> 1 мас.%, гидромодуль 15.

В результате математической обработки результатов с отсеиванием незначимых эффектов получено неполное квадратичное уравнение регрессии, адекватно описывающее данную модель с доверительной вероятностью 95 %:

$$Y = 80,7056 - 9,21667 \cdot X_1 - 1,50333 \cdot X_2 + 0,404167 \cdot X_1^2 + 0,0186667 \cdot X_2^2 \quad (1)$$

Поверхность отклика, соответствующая уравнению (1) изображена на рисунке 3.



Содержание лигнина в целлюлозном продукте, мас.‰: ■ ≤ 3,0

Рис. 3. Поверхность отклика выходного параметра Y: зависимость содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины пихты: X<sub>1</sub> – концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, X<sub>2</sub> – концентрация HCOOH. (температура 100 °С, катализатор TiO<sub>2</sub> 1 мас.%, продолжительность 4 ч, ГМ 15)

Fig.3. Response surface of output parameter Y: dependence of the residual lignin content in the cellulosic product on variable factors of the peroxide delignification process of abies wood. X<sub>1</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, X<sub>2</sub> – HCOOH concentration. (temperature 100 °С, catalyst 1 wt/% TiO<sub>2</sub>, time 4 h, LWR 15)

Прогнозируемое содержание остаточного лигнина (≤ 3 мас.‰) в целлюлозном продукте, в изученной области факторного пространства, достигается в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация HCOOH – 38 мас.‰, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 10 мас.‰.

*Особенности каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде разбавленных муравьиной и уксусной кислот*

Оптимальный состав реакционной смеси, для процессов каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде муравьиной и уксусной кислот различается. Для достижения высокой степени делигнификации древесины в среде «муравьиная кислота – вода» требуются более высокие концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 мас.‰) и



НСООН (38 мас.%), чем при использовании уксуснокислотной среды (6 мас.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 30 мас.%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Это связано, с одной стороны, с более высокой скоростью разложения пероксида водорода при проведении делигнификации в присутствии муравьиной кислоты (рисунок 4), что приводит к необходимости увеличивать начальную концентрацию пероксида водорода в растворе.

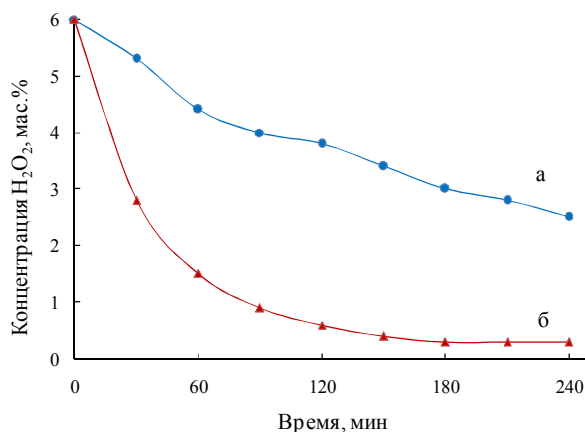


Рис. 4. Динамика изменения концентрации пероксида водорода в процессе делигнификации древесины пихты в присутствии уксусной (а) и муравьиной (б) кислот. Условия делигнификации: концентрация пероксида водорода 6 мас.%, концентрация кислот 30 мас.%, ГМ 15, температура 100 °С, продолжительность 4 ч.,  $\text{TiO}_2$  1 мас.%.

Fig.4. Dynamics of hydrogen peroxide decomposition in the abies wood delignification process in the presence of acetic (a) and formic (b) acids. Delignification conditions: hydrogen peroxide concentration 6 wt.%, acids concentration 30 wt.%, LWR 15, temperature 100 °C, time 4 h,  $\text{TiO}_2$  1 wt.%.

С другой стороны, в процессах делигнификации с использованием органических растворителей характерны реакции внутримолекулярной и межмолекулярной конденсации лигнина. Особенно эти реакции характерны при использовании муравьиной кислоты, имеющей кислотность на порядок выше, чем уксусная [17].

Реакции ацилирования первичных и вторичных алифатических гидроксильных групп затрудняют фрагментацию лигнина по  $\alpha$ - и  $\beta$ -O-4 связям. Поэтому при делигнификации в среде карбоновых кислот (особенно в среде муравьиной кислоты) снижается роль фрагментации лигнина, и существенно возрастает роль его солюбилизации [20]. Это отражается в необходимости использовать при делигнификации более высокую концентрацию муравьиной кислоты (38 мас.%), по сравнению с уксусной (30 мас.%).

Процессы конденсации, происходящие при делигнификации древесины пихты в присутствии муравьиной кислоты, способствуют образованию растворимого лигнина. В отличие от этого, при делигнификации древесины пихты в среде «уксусная кислота -

вода» лигнин подвергается глубокой окислительной деструкции с образованием смеси моно-, двухосновных и гидрокси-кислот [16, 21].

При проведении в оптимальных условиях процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» образуется два основных продукта: целлюлоза с выходом 94 мас.% от исходного содержания целлюлозы и растворимый лигнин с выходом 21 мас.% от исходного содержания лигнина.

Представленные в таблице 2 данные свидетельствуют о том, что возможно осуществление одностадийной пероксидной делигнификации древесины пихты в среде разбавленной муравьиной кислоты в присутствии катализатора  $TiO_2$  с получением целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина 2,3 мас.%. Степень делигнификации составила 91,4 %.

Целлюлозные продукты, полученные в присутствии муравьиной и уксусной кислот, имеют одинаковое содержание остаточного лигнина, и незначительно различаются по содержанию остаточных гемицеллюлоз.

Таблица 2. Химический состав исходной древесины пихты и целлюлозных продуктов, полученных в среде « $HCOOH-H_2O$ » и « $CH_3COOH-H_2O$ » при оптимальных условиях делигнификации\*.

Table 2. The chemical composition of initial abies wood and cellulosic products obtained in the medium " $HCOOH-H_2O$ " and " $CH_3COOH-H_2O$ " in optimal delignification conditions

Образец	Химический состав целлюлозного продукта, мас.%				СП
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	Экстрактивные вещества	
Древесина пихты	48,8	26,8	17,7	6,2	-
Целлюлозный продукт, полученный в среде « $H_2O-HCOOH$ »	94,0	2,3	3,4	-	447
Целлюлозный продукт, полученный в среде « $H_2O-CH_3COOH$ »	91,6	2,3	5,7	-	585

\*Оптимальные условия муравьинокислотной делигнификации:  $H_2O_2$  10 мас.%,  $HCOOH$  38 мас.%, ГМ 15, 100 °С, 4 ч. Оптимальные условия уксуснокислотной делигнификации:  $H_2O_2$  6 мас.%,  $CH_3COOH$  30 мас.%, ГМ 15, 100°С, 4ч.

ИК-спектры полученных целлюлозных продуктов имеют одинаковый набор характеристических полос поглощения (рисунок 5), которые относятся к колебаниям функциональных групп целлюлозы I. Это полосы в области 3000-3600, 2700-3000, 1500-

1300 и 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям групп  $-\text{OH}$   $-\text{CH}$  и  $-\text{CH}_2$ , а также деформационным и валентным колебаниям  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связей глюкопиранозного кольца соответственно [22].

О высокой степени делигнификации свидетельствует отсутствие полос поглощения при 1595, 1500 и 1460  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для скелетных колебаний ароматического кольца лигнина.

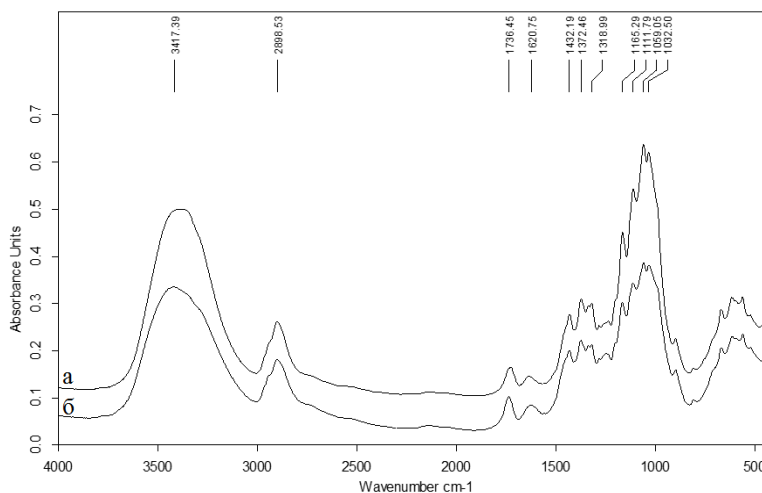


Рис. 5. ИК спектры целлюлозных продуктов, полученных из древесины пихты, в среде муравьиной (а) и уксусной (б) кислот

Fig.5. IR spectra of cellulosic products, obtained from abies wood in the medium of formic (a) and acetic (б) acids

В соответствии с данными растровой электронной микроскопии (рисунок 6), целлюлоза, полученная в среде «муравьиная кислота - вода» состоит из более однородных по размеру частиц, имеющих более тонкую и вытянутую форму, по сравнению с частицами целлюлозы, полученной в присутствии уксусной кислоты.

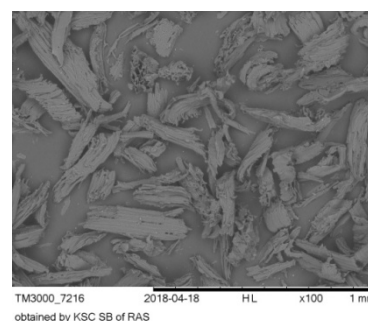
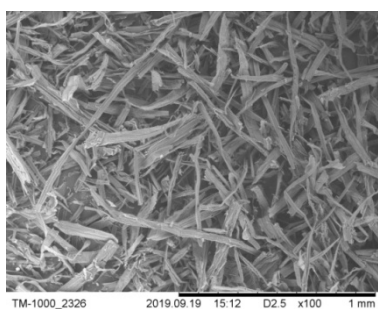


Рис. 6. РЭМ изображения целлюлозных продуктов, полученных из древесины пихты, в среде муравьиной (а) и уксусной (б) кислот

Fig.6. SEM images of cellulosic products, obtained from abies wood in the medium of formic (a) and acetic (б) acids

Лигнин, образующийся при каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода», был изучен методами геляпроникающей хроматографии, ИК спектроскопии и элементным анализом. Элементный состав лигнина приведен в таблице 3.

Таблица 3. Данные элементного анализа лигнина, выделенного каталитической пероксидной делигнификацией древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода»  
Table 3. Data of elemental analysis of lignin obtained by catalytic peroxide delignification of abies wood in the medium “formic acid-water “

Образец	Элементный состав, мас. %			Атомные соотношения		A <sup>daf</sup> , мас. %
	С	Н	О	Н/С	О/С	
Лигнин пихты	58,6	4,7	35,9	0,96	0,46	0,74

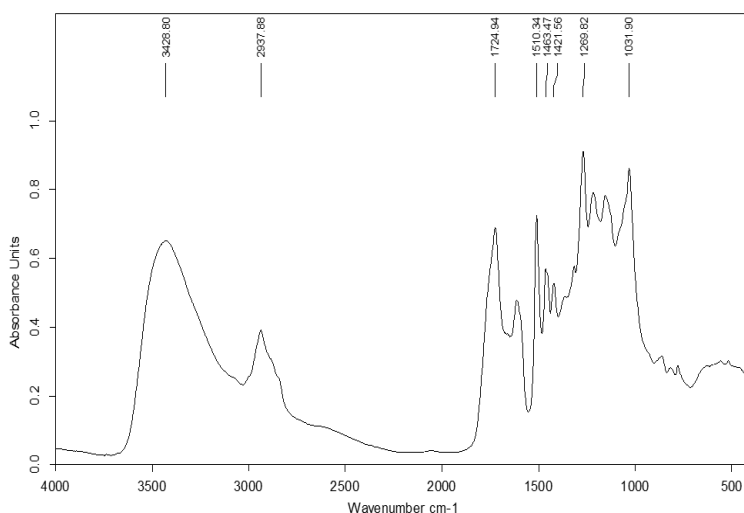


Рис. 7. ИК спектр лигнина, выделенного каталитической пероксидной делигнификацией древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода»

Fig.7. IR spectrum of lignin, obtained by catalytic peroxide delignification of abies wood in the medium “formic acid – water”

В ИК спектре лигнина (рисунок 7) присутствуют полосы поглощения, характерные для скелетных колебаний ароматического кольца: 1510, 1463 и 1421 см<sup>-1</sup>. Две наиболее интенсивные полосы указывают на принадлежность данного лигнина к гваяцильному типу (хвойные лигнины). Это полоса при 1269 см<sup>-1</sup> соответствующая скелетным колебаниям гваяцильного кольца и полоса при 1031 см<sup>-1</sup> принадлежащая ароматическим С – Н плоскостным деформационным колебаниям в структурах, где G>S [23].

На высокую окисленность лигнина (высокое содержание кислородсодержащих функциональных групп) указывает интенсивная полоса поглощения при  $1724\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям карбонильных групп, а также высокое содержание кислорода и атомное отношение О/С (таблица 3).

Согласно данным гелепроникающей хроматографии (рисунок 8) выделенный лигнин можно отнести к низкомолекулярным лигнинам, т.к. его среднечисловая молекулярная масса ( $M_n$ ) составляет  $1127\text{ г/моль}$ , а средневесовая ( $M_w$ )  $1854$ . Степень полидисперсности, равная  $1,65$ , указывает на достаточно высокую однородность лигнина. Полученный лигнин по молекулярно-массовому распределению подобен этаноллигнинам [21, 24]. Анализ кривой молекулярно-массового распределения лигнина показал, что большая часть молекулярных масс молекул находится в области до  $5000\text{ г/моль}$ , т.е. в образце практически отсутствуют высокомолекулярные структуры лигнина.

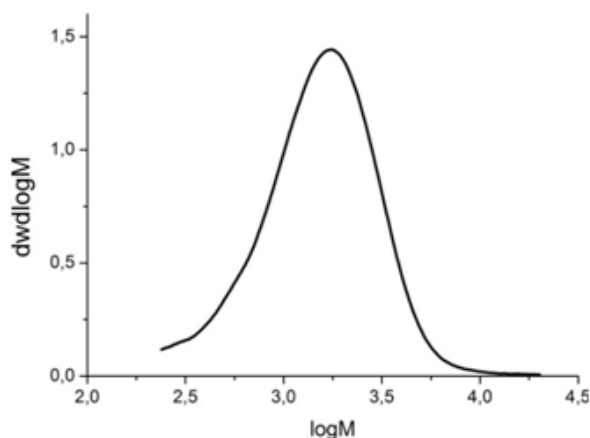


Рис. 8. Молекулярно-массовое распределение лигнина, выделенного в оптимальных условиях делигнификации древесины пихты среде « $\text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}$ » в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$

Fig.8. Molecular mass distribution of lignin, obtained under optimal conditions of abies wood delignification in the medium « $\text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}$ » in the presence of a  $\text{TiO}_2$  catalyst

Низкомолекулярный органосольвентный лигнин, выделенный в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины пихты в среде муравьиной кислоты, может использоваться для получения жидких углеводов [25], энтеросорбентов [26], нанопористых углеродных материалов [27], аэрогелей [28] и функциональных полимеров [29].

## Заключение

Изучен процесс пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$ . Установлены оптимальные условия получения целлюлозного продукта с содержанием остаточного лигнина  $\leq 3$  мас. %: 10 мас. %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 38 мас. %  $\text{HCOOH}$ , ГМ 15, температура  $100^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса 4 ч. Определены константы скорости пероксидной каталитической делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода», которые варьируются от 0,4 до  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$  в интервале температур  $70\text{-}100^\circ\text{C}$ .

Сопоставлены особенности процессов пероксидной делигнификации древесины пихты в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$  в среде «муравьиная кислота - вода» и «уксусная кислота – вода». Делигнификация в среде «муравьиная кислота – вода» позволяет получать качественную целлюлозу с выходом 94 мас. % (содержание остаточного лигнина 2,3 мас. %) и низкомолекулярный лигнин с выходом 21 мас. % (средневесовая молекулярная масса 1854 г/моль, полидисперсность 1,65). Низкомолекулярный химически активный лигнин может использоваться для получения таких ценных продуктов, как жидкие углеводороды, энтеросорбенты, аэрогели, нанопористые материалы и функциональные полимеры.

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

*В работе использованы приборы Красноярского регионального Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Авторы выражают благодарность И.В. Корольковой за съемку ИК-спектров и А.В. Антонову за съемку РЭМ снимков.*

## Список литературы

1. Johan G, Fogelbolm C.J. Chemical pulping, papermaking science and technology book 6A. Tappi Press. Finland, 2000.
2. Sixta H. Hand book of pulp. Wiley, Weinheim. 2006. 1348 p.
3. Jime'nez LPe'rez A, Rodri'guez A, de la Torre M.J. New raw materials and pulping processes for production of pulp and paper. *Afinidad* 2009. Vol. 63(525), P.362–369
4. Rodri'guez A., Jime'nez L. Pulping with organic solvents other than alcohols. *Afinidad* 2008. Vol. 65(535), P.188–196
5. Zhao X., Heide E., Zhang T., Liu D. Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp. *Bioresources* 2010. Vol. 5, P.1565–1580

6. Villaverde J.J., Ligeró P., Vega A. Formic and acetic acid as agents for a cleaner fractionation of *Miscanthus x giganteus*. *Journal of Cleaner Production* 2009. Vol. 18, P. 395–401
7. Cybulska I., Brudecki G.P., Zembrzuska J. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy* 2017. Vol. 185, P. 1040-1050.
8. Dapiá S., Santos V., Parajó J.C. Formic acid-peroxyformic acid pulping of *Fagussylvatica*. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 2000. Vol. 20, P. 395–413.
9. Dapiá S., Santos V., Parajó J.C. Study of formic acid as an agent for biomass fractionation. *Biomass and Bioenergy* 2002. Vol. 22, P. 213–221.
10. Abad S., Santos V., Parajó J.C. Formic acid-peroxyformic acid pulping of aspenwood: an optimization study. *Holzforschung* 2000. Vol.54, P. 544–552.
11. Obrocea P., Cimpoesu G. Contribution to spruce wood delignification with peroxyformic acid I. The effect of pulping temperature and time. *Cellulose Chemistry and Technology* 1998. Vol. 32, P. 517–525.
12. Li M.F., Sun S.N., Xu F., Sun R.C. Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*Phyllostachysacuta*): Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin. *Chemical Engineering Journal* 2012. Vol.179, P. 80–89.
13. Tian G., Xu J., Fu Y., Guo Y., Wang Z., Li Q. High  $\beta$ -O-4 polymeric lignin and oligomeric phenols from flow-through fractionation of wheat straw using recyclable aqueous formic acid. *Industrial Crops & Products* 2019. Vol.131, P. 142–150.
14. Dussan K., Girisuta B., Haverty D., Leahy J.J., Hayes M.H.B. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid. *Carbohydrate Polymers* 2014. Vol.111, P. 374–384.
15. Muurinen E. Organosolv pulping. Oulu University Library. 2000. Retrieved from <http://herkules oulu.fi/isbn9514256611/isbn9514256611.pdf>
16. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic studies and optimization of abies wood fractionation by hydrogen peroxide under mild conditions with  $\text{TiO}_2$  catalyst. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 2017. Vol. 120, P. 81-94.
17. Гермер Э.И. Химизм делигнификации при органосольвентных варках. *ИБУЗ Лесной журнал* 2003. №4, С. 99-108 [Germer E.I. The chemistry of delignification under organosolvent cooking. *Lesnoy Zhurnal-Forestry Journal* 2003. Vol. 4, P. 99-108.(In Russ.)]
18. Sjööstroöm E., Aler'n R. Analytical methods in wood chemistry pulping and papermaking, Springer, Berlin, 1999. 304 p.

19. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Levdansky V.A., Ivanchenko N.M., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials. *Wood Science and Technology* 2018. Vol. 52, P.1377–1394.
20. Ede R.M., Brunow G. Reactions of  $\beta$ -aryl ether lignin model compounds under formic acid and peroxyformic acid pulping conditions. The Intern.Symp. on Wood and Pulping Chemistry. – Raleigh, -NC, -USA, May 22–25, 1989. Proceedings.
21. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Kuznetsova S.A., Malyar Yu. N., Yakovlev V.A., Djakovitch L.. Green catalytic processing of native and organosolv lignins. *Catalysis Today* 2018. Vol.309, P.18-30.
22. Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih Salih (ed) Fourier transform—materials analysis. In Tech, Rijeka, 2012. p. 45-68.
23. Watkins D., Nuruddin M.D., Hosur M., Tcherbi-Narteh A., Jeelani Sh. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology* 2015. Vol. 4 (1), P. 26–32.
24. Маляр Ю.Н., Шарыпов В.И., Казаченко А.С., Левданский А.В. Изучение органосольвентных лигнинов с методами гель-проникающей хроматографии и термического анализа. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2019. Т. 12(1), С.73-86. [Malyar Yu.N., Sharypov V.I., Kazachenko A.S., Levdansky A.V. Study of Organosolv Lignins Using Gel Permeation Chromatography and Thermal Analysis. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2019. Vol. 12(1), P. 73-86 (in Russ.)]
25. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Мирошникова А.В., Таран О.П., Лавренов А.В., Кузнецов Б.Н. Гидрирование этаноллигнина древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола в присутствии сульфатированных катализаторов ZrO<sub>2</sub> и Pt/ZrO<sub>2</sub>. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2018. Т 11(4), С. 593-603. [Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Taran O.P., Lavrenov A.V., Kuznetsov B.N. Hydrogenation of Ethanol-Lignin of Larch Wood in Supercritical Ethanol in the Presence of Sulfated Catalysts ZrO<sub>2</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2018. Vol. 11(4), P. 593-603 (in Russ.)].
26. Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Свойства энтеросорбентов, полученных из уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2011. Т 4(2), С. 121-126. [Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kuznetsov B.N. Properties of Enterosorbents Obtained from Acetic Acid Lignins of Abies, Aspen and Birch Wood. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2011. Vol.4(2), P. 121-126 (in Russ.)].



27. Иванов И.П., Микова Н.М., Лутошкин М.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение строения и свойств нанопористых углеродных материалов, полученных термощелочной активацией лигнинов древесины пихты. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2017. Т. 10(3), С. 390-400. [Ivanov I.P., Mikova N.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. The Study of Structure and Properties of Nanoporous Carbon Materials Obtained by Alkaline Thermal Activation of Lignin of Fir Wood. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2017. Vol.10(3), P. 390-400 (in Russ.)].

28. Гришечко Л.И., Микова Н.М., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса синтеза лигнин-танин-формальдегидных органических аэрогелей. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2016. Т. 9(2), С. 212-220. [Grishechko L.I., Mikova N.M., Kuznetsov B.N. Optimization of the Process of Synthesis of Lignin-Tannin-Formaldehyde Organic Aerogels. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2017. Vol.9(2), P. 212-220 (in Russ.)].

29. Кузнецов Б.Н., Васильева Н.Ю., Казаченко А.С., Скворцова Г.П., Левданский В.А., Лутошкин М.А. Разработка метода сульфатирования этаноллигнина древесины пихты с использованием сульфаминовой кислоты. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2018. Т. 11(1), С. 122-130. [Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu., Kazachenko A.S., Skvortsova G.P., Levdansky V.A., Lutoshkin M.A. Development of The method of Abies Wood Ethanollignin sulfonation Using Sulfamic acid. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2018. Vol.11(1), P. 122-130 (in Russ.)].