

**Study of regularities and optimization of the process of fir wood peroxide delignification in the medium of “acetic acid - water” in the presence of sulfuric acid catalyst**

Olga V. Yatsenkova<sup>1\*</sup>, Andrei M. Skripnikov<sup>1</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” 50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*e-mail: Yatsenkova@icct.ru, [inm@icct.ru](mailto:inm@icct.ru)*

<sup>2</sup> *Siberian Federal University 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

The work describes a one-stage method of cellulose obtaining from fir wood based on peroxide delignification of wood under mild conditions (100 ° C, atmospheric pressure) in the presence of acetic acid, water and catalyst of 2% wt. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The possibility of obtaining cellulose with a residual lignin content <1% wt. at a low concentration of hydrogen peroxide (3% wt.) in the reaction medium was established. The optimal concentrations of reagents (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 3 wt.%, CH<sub>3</sub>COOH - 38.9 wt.%) and the duration of the process (4 h) were determined by experimental and calculation methods. This conditions provide a high yield of cellulose product (≤45% wt.) with a low content of residual lignin (<1% wt.). The composition and structure of fir cellulose was studied by chemical analysis and by FTIR and SEM methods. The cellulosic product which was obtained in optimal process conditions is high-quality cellulose.

**Keywords:** fir wood, peroxide delignification, acetic acid, optimization, cellulose.

**Изучение закономерностей и оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины ели в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии сернокислотного катализатора**

О.В. Яценкова<sup>1\*</sup>, А.М. Скрипников<sup>1</sup>, Б.Н.Кузнецов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия),*

*e-mail: Yatsenkova @icct.ru, [inm@icct.ru](mailto:inm@icct.ru)*

<sup>2</sup> *Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

В работе описан одностадийный способ получения целлюлозы из древесины ели, основанный на пероксидной делигнификации древесины в мягких условиях (100 °С, атмосферное давление) в среде уксусной кислоты, воды и катализатора 2% мас. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установлена возможность получения целлюлозы с содержанием остаточного лигнина <1% мас. при низкой концентрации пероксида водорода (3% мас.) в реакционной среде.

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные концентрации реагентов ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – 3 мас.%,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 38,9 мас.%) и продолжительность процесса (4 ч), обеспечивающие получение целлюлозного продукта с высоким выходом ( $\leq 45\%$  мас.) и низким содержанием остаточного лигнина ( $< 1\%$  мас.). Состав и строение целлюлозы ели изучены методами химического анализа, ИКС и СЭМ. Установлено, что целлюлозный продукт, полученный при оптимальных условиях процесса, является высококачественной целлюлозой.

**Ключевые слова:** древесина ели, пероксидная делигнификация, уксусная кислота, оптимизация, целлюлоза.

## **Введение**

Ель обыкновенная (*Picea abies*) является одной из основных лесобразующих пород деревьев на территории России и широко используется в качестве сырья для получения целлюлозы. Характерной особенностью хвойной древесины, по сравнению с другими видами растительного сырья, является содержание большего количества лигнина [1]. Это обстоятельство делает ее более устойчивой к воздействию делигнифицирующих химических реагентов по сравнению с лиственной древесиной. Поэтому актуальной задачей является оптимизация процесса делигнификации, обеспечивающего возможность получения качественной целлюлозы из древесины ели при разумных затратах энергии и химических реагентов.

Делигнификация является ключевой стадией процесса получения целлюлозы из древесины. Традиционные методы получения целлюлозы характеризуются многостадийностью, использованием опасных серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих реагентов, повышенными температурой, давлением и расходом воды [2].

Новые методы получения целлюлозы основаны на процессах окислительной каталитической делигнификации лигноцеллюлозного сырья с использованием таких «зеленых» окислителей, как пероксид водорода [3], кислород [4]. Кислород хорошо окисляет лигнин, однако используется, как правило, в многостадийных процессах, что усложняет технологию. Кислородная делигнификация, по сути, является промежуточным этапом процесса получения крафт-целлюлозы и ее отбеливания [5].

В работах [6] и [7] описан процесс удаления лигнина из древесины с использованием пероксида водорода. Показана возможность получения в одну стадию качественной целлюлозы с содержанием остаточного лигнина  $\leq 1$  мас. % из осины, березы, пихты и

лиственницы при делигнификации в среде разбавленной уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора при температуре 120–130 °С.

Возможность снижения до 100 °С температуры одностадийной пероксидной делигнификации древесины осины и сосны в среде «уксусная кислота–вода» в присутствии катализатора 2 % мас. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и получения качественной целлюлозы установлена в работах [8-10]. В оптимальных условиях процесса пероксидной делигнификации древесины перечисленных пород концентрация пероксида водорода в реакционной среде составила 4.3% мас. для осины и 5.3 % мас. для сосны. При делигнификации древесины часть пероксида водорода теряется вследствие его распада с выделением молекулярного кислорода, а уксусная кислота может быть практически полностью регенерирована [11]. Для улучшения экономики процесса пероксидной делигнификации древесины необходимо снижать расход пероксида водорода.

Цель настоящей работы состояла в изучении закономерностей процесса делигнификации древесины ели, имеющей повышенное содержание лигнина, и определении оптимальных условий получения качественной целлюлозы с выходом не менее 45% мас., низким содержанием остаточного лигнина и гемицеллюлоз при минимальной концентрации пероксида водорода в реакционной среде. Численная оптимизация процесса делигнификации проведена методом полного факторного эксперимента, который позволяет анализировать эффекты нескольких независимых переменных одновременно [12].

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходного сырья для получения целлюлозного продукта использовали опилки (фракция 2.5–5 мм) средней стволовой части древесины ели, произрастающей в Красноярском крае. Химический состав исходной древесины, определенный с использованием традиционных методик [13] (мас.% от абс. сух. древесины): целлюлоза 44.4; лигнин 30.6; гемицеллюлозы 22.6; экстрактивные вещества 1.8; зола 0.6.

Делигнификацию древесины ели и определение выхода полученного целлюлозного продукта проводили по методике, описанной в работе [10]. Содержание целлюлозы и гемицеллюлоз в образцах определяли по методике [14], для чего разделяли легкогидролизуемые и трудногидролизуемые полисахариды, используя различные условия гидролиза. Индивидуальный состав и содержание моносахаров в полученных гидролизатах исследовали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа VARIAN-450 GC с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонки VF- 624ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [15] с образованием триметилсилильных производных.

Содержание лигнина в целлюлозном продукте определяли по методу Класона с использованием 72%-ного раствора  $H_2SO_4$  [16].

ИК-спектры целлюлозы снимали на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (фирма Bruker, Германия) в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$ . Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0.

Изучение морфологии поверхности целлюлозы осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TM-3000 (Hitachi, Япония).

Численную оптимизацию процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины ели проводили с использованием пакета прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, блок DOE (*Design of Experiment*) [17].

### **Результаты и обсуждение**

Ранее [18], при изучении процесса пероксидной делигнификации древесины березы в присутствии сернокислотного катализатора установлено, что практически полное удаление лигнина из древесины происходит при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , гидромодуле 15 и содержании  $H_2SO_4$  2 % мас. Поэтому данные условия были выбраны для осуществления процесса пероксидной делигнификации древесины ели. Известно, что каталитическая добавка серной кислоты в реакционную смесь заметно ускоряет пероксидную делигнификацию и одновременно стабилизирует пероксид водорода [19].

Для оптимизации процесса пероксидной каталитической делигнификации древесины ели было изучено влияние концентрации пероксида водорода, уксусной кислоты, продолжительности процесса на выход целлюлозного продукта, динамику удаления лигнина и гемицеллюлоз из древесины, содержание целлюлозы в целлюлозном продукте.

Установлено, что значительное влияние на выход и состав целлюлозных продуктов оказывают начальные концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты. При невысоких начальных концентрациях в реакционной смеси пероксида водорода (3 мас. %) и уксусной кислоты (20 % мас.), продолжительности делигнификации 2 – 4 часа получены целлюлозные продукты с выходом 66,3-51,8 % от массы древесины. Однако продукты содержат еще достаточно много лигнина 21,6-6,6 % мас. и гемицеллюлоз 19,5-15,5 % мас., имеют относительно невысокое содержание целлюлозы 59,0-77,0 % мас. (рис. 1 а). При повышении в реакционной смеси начальной концентрации  $H_2O_2$  до 5 % мас. в тех же условиях делигнификации древесины ели выход целлюлозного продукта за 4 часа снизился до 47,6 % мас. (рис. 1 б). Вместе с тем содержание остаточного лигнина и гемицеллюлоз в продукте также уменьшилось до 4,4 % мас. и 13,0 % мас. соответственно, а содержание целлюлозы возросло до 83,0 % мас.

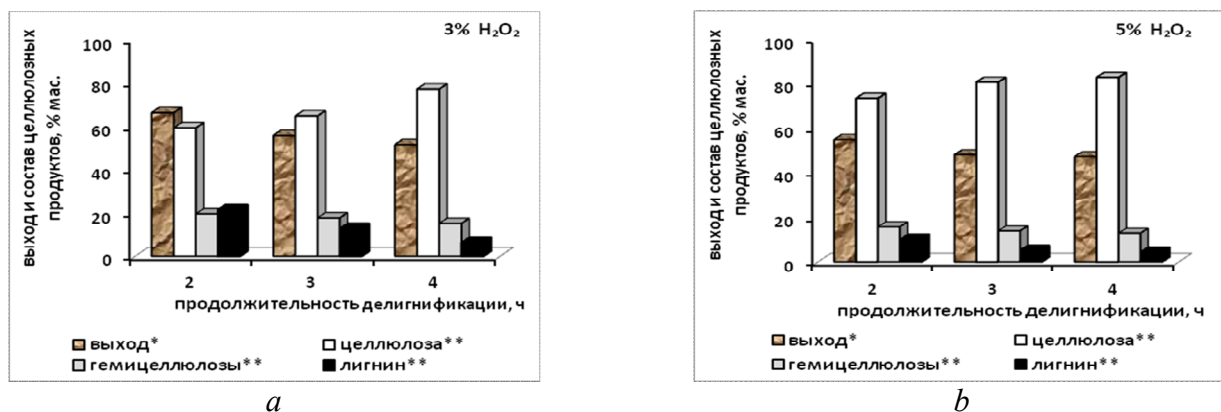


Рис. 1. Влияние концентрации  $H_2O_2$  в реакционной смеси и продолжительности пероксидной каталитической делигнификации древесины ели на выход и состав целлюлозных продуктов (условия процесса: температура  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ }\%$  мас.  $CH_3COOH$ , гидромодуль 15, катализатор  $2\%$  мас.  $H_2SO_4$ ); \* от абс. сухой древесины, \*\* от абс. сухого целлюлозного продукта

Fig. 1. Influence of the  $H_2O_2$  concentration in the reaction mixture and the time of peroxide catalytic delignification of the fir wood on the yield and composition of the cellulose products (process conditions: temperature  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $CH_3COOH\ 20\text{ wt. }\%$ , LWR 15, catalyst  $2\text{ wt. }\%$   $H_2SO_4$ ) \* on abs. dry wood, \*\* on abs. dry cellulose product

С ростом концентрации как  $H_2O_2$ , так и  $CH_3COOH$  в реакционной среде, при продолжительности процесса делигнификации 4 ч, наряду с уменьшением содержания остаточного лигнина и гемицеллюлоз, наблюдается снижение выхода целлюлозных продуктов из древесины ели с  $51,8$  до  $41,0\text{ }\%$  мас. (рис. 2). Минимальное содержание остаточного лигнина ( $< 1,0\text{ }\%$  мас.) и гемицеллюлоз ( $< 7,0\text{ }\%$  мас.) имеют целлюлозные продукты, полученные при концентрации уксусной кислоты в реакционной среде  $40\text{ }\%$  мас. Получена высококачественная целлюлоза с выходом  $92,5 - 95,5\text{ }\%$  мас. от массы целлюлозного продукта. Таким образом, увеличение концентрации уксусной кислоты в реакционной среде способствует более эффективному удалению лигнина и гемицеллюлоз.

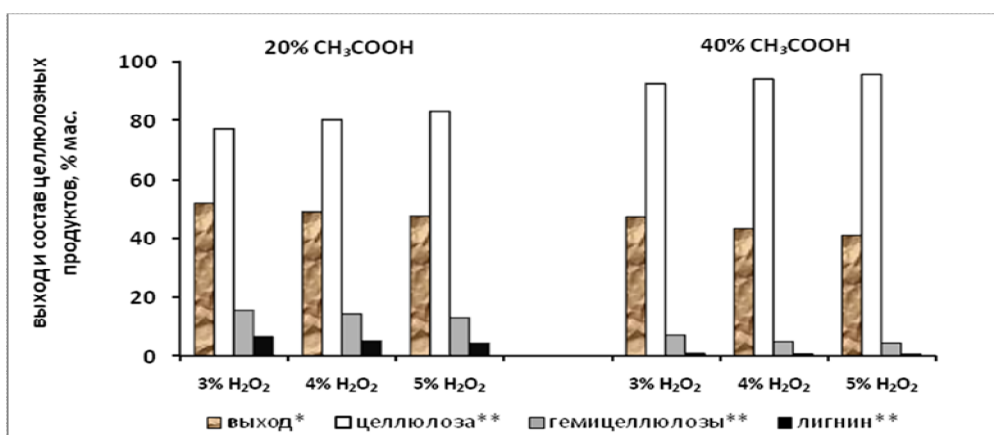


Рис. 2. Влияние концентрации  $CH_3COOH$  и  $H_2O_2$  в реакционной смеси на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины ели (условия процесса: температура  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , гидромодуль 15, продолжительность 4 ч, катализатор  $2\%$   $H_2SO_4$ ); \* от абс. сухой древесины, \*\* от абс. сухого целлюлозного продукта

Fig. 2. Influence of the  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations in the reaction mixture on the yield and composition of the cellulosic products obtained by peroxide delignification of fir wood (process conditions: temperature 100 °C, LWR 15, the duration of 4 h, catalyst 2% wt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) \* on abs. dry wood, \*\* on abs. dry cellulose product

На рисунке 3 представлена зависимость динамики удаления лигнина из древесины ели от продолжительности процесса каталитической пероксидной делигнификации при температуре 100 °C и начальной концентрации реагентов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в реакционной среде.

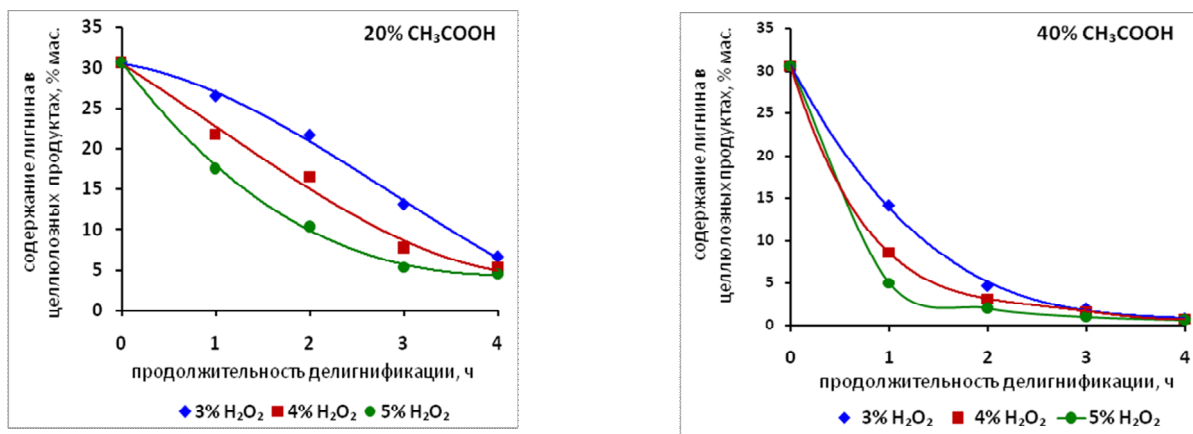


Рис. 3. Влияние концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в реакционной смеси, продолжительности пероксидной делигнификации древесины ели на содержание остаточного лигнина в целлюлозных продуктах (условия процесса: температура 100 °C, гидромодуль 15, катализатор 2% мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Fig. 3. Influence of the  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations in the reaction mixture, and the time of fir wood peroxide delignification on the content of residual lignin in cellulose products (process conditions: temperature 100 °C, LWR 15, catalyst 2% wt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Из представленных данных видно, что при концентрации уксусной кислоты 20 % мас. и пероксида водорода от 3 до 5 % мас. в течение 4 часов делигнификации в продуктах остается 6,6–4,4 % мас. лигнина. Дальнейшее повышение концентрации уксусной кислоты до 40 % мас. при прежних концентрациях пероксида водорода и продолжительности процесса приводит к уменьшению содержания лигнина в целлюлозных продуктах до 0,8–0,6 % мас. соответственно. Следовательно, при повышении в реакционной среде концентрации уксусной кислоты происходит более полное удаление лигнина из древесины, чем при увеличении концентрации пероксида водорода.

Существуют воззрения [20], указывающие, что в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе органической кислоты улучшается делигнификация лигноцеллюлозы за счет образования перуксусной кислоты, которая окисляет лигнин по электрофильному механизму [21].

С другой стороны, при повышенном содержании  $\text{H}_2\text{O}_2$  в реакционном растворе пероксид водорода и перуксусная кислота легко распадаются с образованием радикалов  $\text{HO}\cdot$  и  $\text{HOO}\cdot$ , которые осуществляют интенсивную окислительную деструкцию лигнина в кислой среде по гомолитическому механизму [22]. При этом происходит частичное окисление аморфной целлюлозы, что снижает выход целлюлозных продуктов.

Проведена математическая оптимизация состава варочного раствора и продолжительности процесса пероксидной делигнификации древесины ели для получения целлюлозного продукта с выходом не менее 45% мас., характеризующимся минимальным содержанием лигнина и гемицеллюлоз, максимальным содержанием целлюлозы.

В соответствии с полученными экспериментальными результатами в качестве переменных факторов использовали:  $X_1$  – концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в реакционной среде (20-40), % мас;  $X_2$  – концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в реакционной среде (3-5) % мас.,  $X_3$  – продолжительность процесса делигнификации (2-4), ч. В качестве выходных параметров использовали:  $Y_1$  – выход целлюлозного продукта, % мас.,  $Y_2$  – содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, % мас.,  $Y_3$  – содержание гемицеллюлоз в целлюлозном продукте, % мас.,  $Y_4$  – содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, % мас. Фиксированные условия: температура 100 °С, катализатор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2% мас., гидромодуль 15. Результаты реализации матрицы планирования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Матрица оптимизации процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины ели и результаты ее реализации

Table 1. Matrix of optimization of the process of fir wood peroxide delignification and the results of its implementation

№ опыта	Концентрация $\text{CH}_3\text{COOH}$ , % мас. ( $X_1$ )	Концентрация $\text{H}_2\text{O}_2$ , % мас. ( $X_2$ )	Продолжительность процесса, ч ( $X_3$ )	Выход целлюлозного продукта, ( $Y_1$ ) % мас.	Содержание в целлюлозном продукте, % мас.		
					Лигнин ( $Y_2$ )	Гемицеллюлозы ( $Y_3$ )	Целлюлоза ( $Y_4$ )
1	20	3	2	66,3	21,6	19,5	59,0
2	20	3	3	55,9	13,1	18,0	64,8
3	20	3	4	51,8	6,6	15,5	77,0
4	20	4	2	60,8	16,4	16,8	65,2
5	20	4	3	54,3	7,7	15,2	76,5
6	20	4	4	49,0	5,2	14,3	80,0
7	20	5	2	55,2	10,3	16,0	73,6
8	20	5	3	48,5	5,3	14,1	80,8
9	20	5	4	47,6	4,4	13,0	83,0
10	30	3	2	57,4	9,7	15,0	75,3
11	30	3	3	52,8	4,5	13,8	81,6
12	30	3	4	50,3	2,9	12,0	85,1
13	30	4	2	53,0	6,6	15,0	77,6
14	30	4	3	50,0	4,0	12,2	83,2
15	30	4	4	48,2	2,7	10,8	86,4
16	30	5	2	49,4	3,6	14,5	82,0
17	30	5	3	47,9	2,7	12,0	85,3
18	30	5	4	45,3	1,5	10,0	88,5
19	40	3	2	49,7	4,7	10,0	86,0
20	40	3	3	49,3	2,2	8,5	90,3
21	40	3	4	47,4	0,8	7,1	92,5
22	40	4	2	47,6	3,1	8,3	89,0

23	40	4	3	46,0	1,6	6,5	92,2
24	40	4	4	43,2	0,7	5,0	94,0
25	40	5	2	45,5	2,5	7,0	91,1
26	40	5	3	43,2	1,0	5,0	94,3
27	40	5	4	40,9	0,6	4,5	95,5

Оптимизация сводится к поиску в пределах изученного факторного пространства условий, обеспечивающих  $Y_1 \geq 45$  % мас.,  $Y_2 \rightarrow \min$ ,  $Y_3 \rightarrow \min$ ,  $Y_4 \rightarrow \max$ . Ограничения области поиска решения в факторном пространстве для процесса делигнификации составляют  $20 \leq X_1 \leq 40$ ;  $3 \leq X_2 \leq 5$ ;  $2 \leq X_3 \leq 4$ . Результаты дисперсионного анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты дисперсионного анализа выходных параметров  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  и  $Y_4$

Table 2. Results of dispersion analysis of output parameters  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  and  $Y_4$

Источники дисперсии	$Y_1$		$Y_2$		$Y_3$		$Y_4$	
	Эффективность $F$	Уровень значимости $P$	Эффективность $F$	Уровень значимости $P$	Эффективность $F$	Уровень значимости $P$	Эффективность $F$	Уровень значимости $P$
$X_1$	152,52	0,0000	246,38	0,0000	113,62	0,0000	184,59	0,0000
$X_2$	79,78	0,0000	54,50	0,0000	45,85	0,0000	51,48	0,0000
$X_3$	93,89	0,0000	137,19	0,0000	29,63	0,0000	78,38	0,0000
$X_1^2$	0,00	0,9854	14,34	0,0013	0,11	0,7465	3,96	0,6598
$X_1X_2$	1,36	0,2601	22,28	0,0002	17,68	0,0006	29,78	0,0000
$X_1X_3$	19,91	0,0003	43,59	0,0000	4,87	0,0414	31,19	0,0000
$X_2^2$	0,00	0,9707	0,23	0,6395	0,39	0,5408	1,23	0,8320
$X_2X_3$	2,25	0,1518	17,55	0,0006	0,29	0,6001	6,22	0,0203
$X_3^2$	2,14	0,1621	5,58	0,0296	0,39	0,5408	3,28	0,1566
$R^2$ , %	95,0		96,8		95,6		97,8	

Дисперсионный анализ выходных параметров  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  и  $Y_4$  выявил существенное влияние всех трех главных факторов на достоверность модели каталитической пероксидной делигнификации древесины ели. На это указывают высокие значения дисперсионных отношений  $F$  и низкий уровень значимости  $P$  ( $<0,05$ ). Члены второго порядка (квадратичные члены и парное взаимодействие) оказались статистически незначимы для зависимости выхода целлюлозного продукта ( $Y_1$ ), содержания остаточных гемицеллюлоз ( $Y_3$ ) и содержания целлюлозы ( $Y_4$ ) в целлюлозном продукте от переменных факторов каталитической пероксидной делигнификации. В соответствии с этим в уравнениях регрессии 1, 3, 4 оставлены только главные эффекты. Для зависимости содержания остаточного лигнина ( $Y_2$ ) в целлюлозном продукте от переменных факторов делигнификации оказался несущественным только вклад источника дисперсии  $X_2^2$  (исключен из уравнения 2). Зависимости  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$  от переменных факторов  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  процесса пероксидной делигнификации древесины ели аппроксимируются следующими уравнениями регрессии:

$$Y_1 = 50,2407 - 4,25556 \cdot X_1 - 3,18889 \cdot X_2 - 3,4 \cdot X_3 + 1,88333 \cdot X_1 \cdot X_3 \quad (1)$$



$$Y_2 = 3,54444 - 4,02778 \cdot X_1 - 1,89444 \cdot X_2 - 3,00556 \cdot X_3 + 1,68333 \cdot X_1^2 + 1,48333 \cdot X_1 \cdot X_2 + 2,075 \cdot X_1 \cdot X_3 + 1,31667 \cdot X_2 \cdot X_3 + 1,05 \cdot X_3^2 \quad (2)$$

$$Y_3 = 11,837 - 4,47222 \cdot X_1 - 1,29444 \cdot X_2 - 1,66111 \cdot X_3 + 0,0666667 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0666667 \cdot X_1 \cdot X_3 \quad (3)$$

$$Y_4 = 82,5852 + 9,16667 \cdot X_1 + 3,47222 \cdot X_2 + 4,62222 \cdot X_3 - 2,04167 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,19167 \cdot X_1 \cdot X_3 - 1,16667 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (4)$$

Об удовлетворительных прогностических свойствах уравнений 1–4 свидетельствуют высокие значения коэффициентов детерминации  $R^2$ : 95.0 %, 96.8 %, 95.6 %, 97.8 %.

Графическое отображение в виде поверхности отклика зависимости выхода целлюлозного продукта от переменных факторов процесса делигнификации древесины ели представлено на рисунке 4. Полученная графическая зависимость является ровной поверхностью с легким наклоном в сторону увеличения концентрации уксусной кислоты. Оптимальное прогнозируемое значение выхода целлюлозного продукта 45 мас. % достигается в точке, которая соответствует концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 38,1 % мас.,  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 4,4 % мас. и продолжительности делигнификации – 3,2 ч. Это решение близко к условиям опыта №23 (табл. 1).

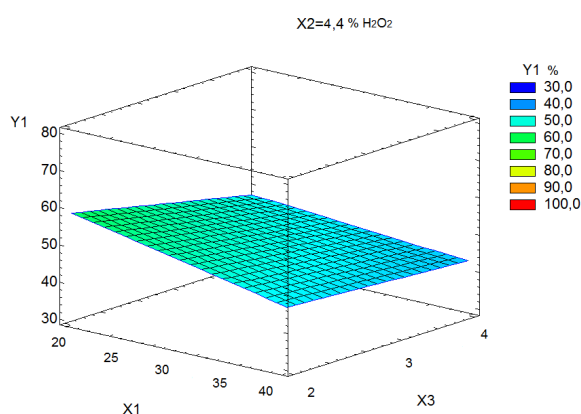


Рис. 4. Поверхность отклика выходного параметра  $Y_1$  (выход целлюлозного продукта, % мас.) от концентрации уксусной кислоты ( $X_1$ , % мас.) и продолжительности процесса ( $X_3$ , ч) каталитической пероксидной делигнификации древесины ели

Fig. 4. Response surface of output parameter  $Y_1$  (cellulose product yield, % wt.) on concentration of acetic acid ( $X_1$ , wt %) and on the duration ( $X_3$ , h) of the process of fir wood catalytic peroxide delignification

Дисперсионный анализ данных показал, что на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, помимо главных переменных факторов процесса делигнификации, оказали влияние почти все второстепенные источники дисперсии (табл.2). Поверхность отклика, соответствующая уравнению 2, изображена на рисунке 5. Увеличение концентрации уксусной кислоты и продолжительности делигнификации даже при начальной концентрации пероксида водорода 3% мас. приводит к существенному снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах. Прогнозируемое минимальное содержание лигнина в целлюлозном продукте составляет 0,7 мас. % и достигается в точке,

соответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 38,9 мас. %,  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 3 мас. %, продолжительность делигнификации – 4 ч. Решение близко к условиям и результатам опыта №21 (табл. 1).

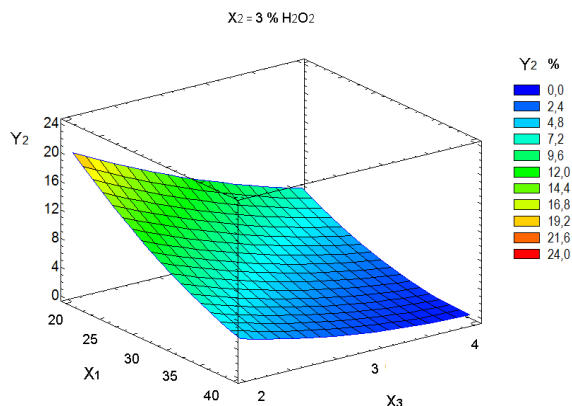


Рис. 5. Поверхность отклика выходного параметра  $Y_2$  (содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, % мас.) от концентрации уксусной кислоты ( $X_1$ , % мас.) и продолжительности процесса ( $X_3$ , ч) - каталитической пероксидной делигнификации древесины ели

Fig. 5. Response surface of output parameter  $Y_2$  (content of residual lignin in cellulosic product, % wt.) on concentration of acetic acid ( $X_1$ , wt %) and on the duration ( $X_3$ , h) of the process of fir wood catalytic peroxide delignification

Аналогичным образом проанализировано влияние переменных факторов в процессе делигнификации древесины ели на содержание гемицеллюлоз в целлюлозном продукте. Поверхность отклика, соответствующая уравнению 3, имеет вид «горки» (рис. 6). Содержание гемицеллюлоз в целлюлозном продукте плавно снижается с увеличением концентрации уксусной кислоты в реакционной среде. Прогнозируемое значение содержания гемицеллюлоз в продукте составит 4,8 мас. % и может быть достигнуто при концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 40 % мас.,  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 4,0 % мас., продолжительности процесса – 4 ч. Это решение соответствует условиям опыта №24 (табл. 1), которые обеспечивают содержание гемицеллюлоз 5,0 % мас. и низкое содержание лигнина (0,7 % мас.) в целлюлозном продукте.

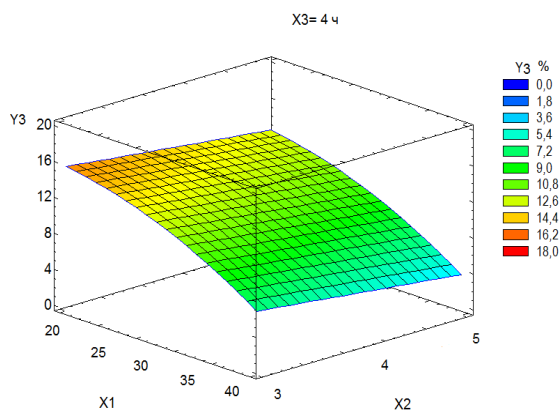


Рис. 6. Поверхность отклика выходного параметра  $Y_3$  (содержание остаточных гемицеллюлоз в целлюлозном продукте % мас.) от концентрации уксусной кислоты ( $X_1$ , % мас.) и пероксида водорода ( $X_2$ , % мас.) в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины ели

Fig. 6. Response surface of output parameter  $Y_3$  (content of residual hemicelluloses in cellulosic product, % wt.) on concentrations of acetic acid ( $X_1$ , wt %) and hydrogen peroxide ( $X_2$ , wt %) of the process of fir wood catalytic peroxide delignification

Зависимость содержания целлюлозы в целлюлозном продукте от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины ели в присутствии сернокислотного катализатора соответствует уравнению регрессии 4. Графическое отображение найденной зависимости в виде поверхности отклика представлено на рисунке 7. Увеличение концентрации уксусной кислоты и продолжительности делигнификации приводит к резкому увеличению содержания целлюлозы в целлюлозном продукте из древесины ели даже при начальной концентрации пероксида водорода 3,8 % мас. Прогнозируемое содержание целлюлозы в продукте составит 94,4 мас. % и может быть достигнуто при следующих условиях: концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 40 % мас.,  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 3,8 % мас., продолжительность процесса – 3,4 ч. Это решение близко к условиям опыта № 24 (табл. 1).

Рассчитанные оптимальные значения переменных факторов и выходных параметров процесса пероксидной каталитической делигнификации древесины ели хорошо коррелируют с экспериментальными данными (табл. 3).

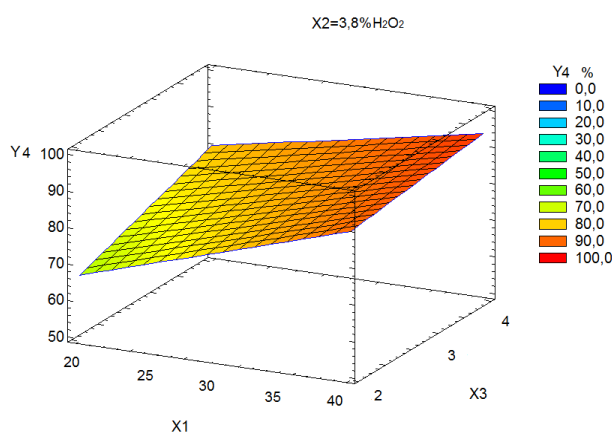


Рис. 7. Поверхность отклика выходного параметра  $Y_4$  (содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, % мас.) от концентрации уксусной кислоты ( $X_1$ , % мас.) и продолжительности ( $X_3$ , ч) процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины ели

Fig. 7. Response surface of output parameter  $Y_4$  (content of residual lignin in cellulosic product, % wt.) on acetic acid concentration ( $X_1$ , wt %) and on duration ( $X_3$ , h) of the process of fir wood catalytic peroxide delignification

В оптимальных условиях делигнификации древесины ели, обеспечивающих минимальное содержание остаточного лигнина (№2, табл. 3) выход целлюлозного продукта составил 45.5 % мас., а содержание в нем целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина 93.5 % мас., 6.0 % мас. и 0.8 % мас. соответственно. Полученный целлюлозный продукт по своему составу является высококачественной целлюлозой.

Таблица 3. Сопоставление оптимальных значений переменных факторов и выходных параметров процесса пероксидной каталитической делигнификации древесины ели, полученных экспериментально и расчетным путем (температура 100 °С, гидромодуль 15, катализатор 2% мас. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Table 3. Comparison of the optimal values of variable factors and of output parameters of the process of fir wood catalytic peroxide delignification obtained experimentally and by calculation (temperature 100 °C, LWR 15, catalyst 2% wt. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

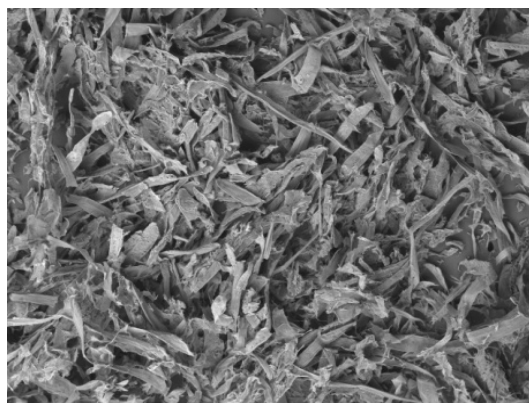
№ пп	Переменные факторы						Выходные параметры		
	расчетные значения			экспериментальные значения			наименование параметра	расчетные значения	экспериментальные значения
	CH <sub>3</sub> COOH % мас.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % мас.	продолжительность, ч	CH <sub>3</sub> COOH % мас.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % мас.	продолжительность, ч			
1	38,1	4,4	3,2	40,0	4,0	3,0	выход целлюлозного продукта, %* мас.	45,0	46,0
2	38,9	3,0	4,0	40,0	3,0	4,0	лигнин, %** мас.	0,7	0,8
3	40,0	4,0	4,0	40,0	4,0	4,0	гемицеллюлозы, %** мас.	4,8	5,0
4	40,0	3,8	3,4	40,0	4,0	4,0	целлюлоза, %** мас.	94,3	94,0

\* от массы абс. сухой древесины, \*\* от массы абс. сухого целлюлозного продукта

Были сопоставлены электронно-микроскопические снимки образцов промышленной целлюлозы Vivapur и целлюлозы из древесины ели (рис. 8). Образец целлюлозы Vivapur состоит из отдельных волокон и групп волокон, свернутых в сферические глобулы, размером около 100 мкм (рис. 8 *a*). Целлюлоза, полученная в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины ели, состоит из сравнительно однородных частиц – отдельных волокон шириной около 20-50 мкм и длиной около 0,5-1 мм (рис. 8 *b*).



*a*



*b*

Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки образцов промышленной целлюлозы Vivapur (*a*) и целлюлозы ели (*b*)

Fig. 8. SEM images of cellulose Vivapur (*a*) and cellulose obtained from fir wood (*b*)

ИК-спектры образца целлюлозы, полученной пероксидной каталитической делигнификацией древесины ели в оптимальных условиях, и коммерческой целлюлозы Vivarug практически идентичны.

## Заключение

Изучены закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины ели в среде «уксусная кислота – вода – катализатор  $H_2SO_4$ » в мягких условиях (100 °С, атмосферное давление).

Установлена возможность получения из древесины ели в одну стадию качественной целлюлозы с содержанием остаточного лигнина <1% мас. при низкой концентрации пероксида водорода (3% мас.) в реакционной среде. Установлено, что увеличение концентрации уксусной кислоты с 20 до 40 % мас. способствует более эффективному удалению лигнина и гемицеллюлоз из древесины ели при продолжительности делигнификации от 2 до 4 ч.

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные концентрации реагентов ( $H_2O_2$  – 3 мас.%,  $CH_3COOH$  – 38,9 мас.%) и продолжительность процесса (4 ч), обеспечивающие получение из древесины ели целлюлозного продукта с выходом  $\leq 45\%$  мас. и содержанием остаточного лигнина <1% мас. По химическому составу полученный целлюлозный продукт является качественной целлюлозой, которая состоит из сравнительно однородных частиц – отдельных волокон шириной около 20-50 мкм и длиной около 0,5-1 мм.

*Работа выполнена в рамках Проекта № 0356-2016-0503 (V.46.4.3.).*

## Литература

1. Wadenbäck J., Clapham D. H., Gellerstedt G., Arnold S. Variation in content and composition of lignin in young wood of Norway spruce. *Holzforschung* 2004. Vol. 58(2), P.107-115.
2. Jönsson J., Pettersson K., Berntsson T., Harvey S. Comparison of options for utilization of a potential steam surplus at kraft pulp mills. *International Journal of Energy Research* 2013. Vol.37, P. 1017-1035.
3. Kuznetsov B. N., Taraban'ko V. E., Kuznetsova S. A. New catalytic methods for obtaining cellulose and other chemical products from vegetable biomass. *Kinetics and Catalysis* 2008. Vol. 49 (4), P. 517–526.
4. Sixta J.V., van Heiningen H., Multistage A. Multistage oxygen delignification of high-kappa pine kraft pulp with peroxymonosulfuric acid (Px) *Holzforschung* 2014. Vol. 68 (5), P. 497–504.
5. Akim L.G., Colodette J.L., Argyropoulos D.S. Factors limiting oxygen delignification of kraft pulp. *Canadian Journal of Chemistry* 2011. Vol.79(2), P. 201-210.
6. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. A green one step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2011. Vol. 104, P. 337-343.
7. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г. Получение целлюлозы каталитической делигнификацией древесины пероксидом водорода: монография. Красноярск, 2014.

146 с. [Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Iatsenkova O.V., Danilov V.G. Production of cellulose by catalytic delignification of wood by hydrogen peroxide: monograph. Krasnoyarsk, 2014, 146 p. (in Russ.)]

8. Kuznetsov B.N., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic study of aspen-wood sawdust delignification by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with sulfuric acid catalyst under the mild conditions. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 2013. Vol. 110, P.271-280.

9. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса делигнификации древесины осины пероксидом водорода в присутствии серноокислотного катализатора. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2013. Т. 6, №1, С. 76-84. [Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Yatsenkova O.V., Kuznetsov B.N. Optimization of aspen wood delignification by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with sulfuric acid catalyst. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2013. Vol. 6, No.P. 76-84. (In Russ.)].

10. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Чудина А.И., Кузнецов Б.Н. Закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии серноокислотного катализатора. *Химия растительного сырья* 2018. №4, С. 63–71. [Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 4, pp. 63–71. (in Russ.)] DOI: 10.14258/jcprm.2018044079

11. Suchy M., Argyropoulos D. S. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. *Tappi Journal* 2002. Vol. 1 (2), P. 1-18.

12. Bas D., Boyaci I.H. Modeling and optimization I: Usability of response resurface methodology. *Journal of Food Engineering* 2007. Vol. 78, P. 836-845. dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024

13. Sjöström E., Alen R. Analytical methods of wood chemistry. *Pulping and papermaking*. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 318 P.

14. Tappi, 2009. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas–liquid chromatography (Reaffirmation of T 249 cm-09).

15. 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. Vol. 879, P. 1226-1240.

16. Sluiter J. B., Ruiz R. O., Scarlata CH. J., Sluiter A. D., Templeton D. W. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods *J. Agric. Food Chem.* 2010. Vol.58, P. 9043–9053.

17. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Yatsenkova O.V., Garyntseva N.V., Rataboul F., Djakovitch L. Optimization of One-Stage Processes of Microcrystalline Cellulose Obtaining by Peroxide Delignification of Wood in the Presence of TiO<sub>2</sub> Catalyst *Kataliz v promyshlennosti* 2018. Vol.18(3), P. 72-80. (In Russ.)

18. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Levdansky V.A., Levdansky A.V., Vasil'eva N.Yu., Chesnokov N.V., Ivanchenko N.M., Djakovitch L. and Pinel C. Optimized methods for obtaining cellulose and cellulose sulfates from birch wood. *Wood Science and Technology* 2015. Vol. 49 (4), P. 825- 843. DOI 10.1007/500226-015-0723-y.

19. He Tan, Rallming Yang, Weidong Sun Peroxide–Acetic Acid Pretreatment To Remove Bagasse Lignin Prior to Enzymatic Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol.49 (4), P.1473-1479.

20. Kham L., Le Bigot Y., Delmas M., Avignon G. Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acids and peroxyacids. *Industrial Crops and Products* 2005. Vol. 21 (1), P. 9-15.

21. Ma R., Xu Y., Zhang X. Catalytic oxidation of biorefinery lignin to value-added chemicals to support sustainable biofuel production. *Chem Sus Chem* 2015, Vol.8, P. 24-51.

22. Posoknistakul P, Akiyama T, Yokoyama T, Matsumoto Y. Stereo-preference in the degradation of the *erythro* and *threo* isomers of  $\beta$ -O-4-type lignin model compounds in oxidation process: part 2: In the reaction with hydroxyl and oxyl anion radicals under hydrogen peroxide bleaching conditions. *J Wood Chem Technol* 2017. Vol.37, P.87–98.

23. Ghaffar S. H., Fan M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and Bioenergy* 2013. Vol. 57, P. 264-279.

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

25. Carrillo, I.; Mendonça, R.T.; Ago, M.; Rojas, O.J. Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species. *Cellulose* 2018. Vol.25, P. 1011–1029.