

УДК 634.986:582.632

## Экологически безопасный процесс получения целлюлозы из древесины березы

Светлана А. Кузнецова<sup>a\*</sup>, Владимир Г. Данилов<sup>б</sup>,  
Ольга В. Яценкова<sup>б</sup>, Наталья М. Иванченко<sup>б</sup>

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

<sup>б</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Академгородок, Красноярск, 660036, Россия <sup>1</sup>

Received 15.01.2008, received in revised form 15.03.2008, accepted 10.04.2008

*Изучено влияние условий делигнификации древесины березы смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и серно-кислотного катализатора (температура, состав реакционной среды, гидромодуль, продолжительность) на выход и качество волокнистых продуктов.*

*Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные режимы процесса делигнификации, при которых достигается высокий выход качественного волокнистого продукта (около 50 % от массы абсолютно сухой древесины) с содержанием остаточного лигнина не более 1 % мас.*

*Ключевые слова: каталитическая делигнификация, древесина березы, целлюлоза, выход, состав.*

### Введение

Традиционные технологии целлюлозно-бумажной промышленности, преимущественно основанные на сульфатном и сульфитном процессах делигнификации, используют серо-содержащие реагенты и оказывают негативное влияние на окружающую среду.

В связи с этим актуальна задача использования подходов «зеленой химии» для совершенствования методов получения целлюлозы. С целью повышения экологической безопасности процессов делигнификации древесины все шире применяют катализаторы и экологически чистые реагенты, такие как молекулярный кислород, пероксид водорода, озон.

Хотя береза является одной из основных пород лесов России, использование древесины березы для получения целлюлозы затруднено из-за ее повышенной плотности и значительного количества гемицеллюлоз [1]. По этой причине береза мало используется в отечественном целлюлозно-бумажном производстве.

Ранее было показано, что при делигнификации древесины осины [2], пихты [3] и лиственницы [4] в среде уксусной кислоты с добавками пероксида водорода и серно-кислотного катализатора возможно получение качественных волокнистых продуктов. Однако в литературе имеются только отрывочные

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

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

сведения об использовании древесины березы в процессах делигнификации в водно-спиртовых и уксусно-кислых средах [5, 6].

Целью настоящей работы стала оптимизация условий получения качественных волокнистых продуктов из древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – сернокислотный катализатор» с использованием экспериментальных и расчетных методов.

### Экспериментальная часть

В экспериментах по делигнификации использовали фракцию  $5 \times 2 \times 0,5$  мм измельченной древесины березы повислой (*Betula pendula* Roth.), взятую из средней стволовой части. Содержание основных компонентов в исследуемой древесине березы (% от массы абсолютно сухой древесины – а.с.д.): целлюлоза – 41,3, лигнин – 19,9, гемицеллюлозы и урсонные кислоты – 30,3, экстрактивные вещества – 8,5.

Для приготовления делигнифицирующих растворов брали уксусную кислоту марки «хч» (99,8 % мас.), 35-40 % мас. водного раствора пероксида водорода, серную кислоту (93,6-95,6 % мас.).

Предварительно высушенную при  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  навеску древесины (10 г) загружали в реактор из нержавеющей стали объемом 0,2 л, затем приливали делигнифицирующий раствор из смеси уксусной кислоты, пероксида водорода и серно-кислотного катализатора. Процесс делигнификации осуществляли в интервале температур  $120-140^\circ\text{C}$ , в гидромодуле 15, при продолжительности 2 и 3 часа, при концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,5-6,4 % мас., уксусной кислоты 23,6-28,5 % мас.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,0 % мас.

Серия контрольных экспериментов проведена во вращающемся реакторе при гидромодуле 10 и концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  4,2 % мас.

После делигнификации полученный волокнистый продукт отделяли от щелока, промывали дистиллированной горячей водой на вакуумном фильтре до нейтральной среды и высушивали при температуре  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Анализ волокнистого продукта проводили по стандартным методикам [7]. Влажность древесины определяли методом высушивания, содержание целлюлозы – методом Кюршнера, лигнина – серно-кислотным методом в модификации Комарова.

Для планирования эксперимента и математической обработки результатов применялись методы теории оптимального эксперимента и дисперсионного анализа. Для вычисления необходимых характеристик использовали блоки Multifactor ANOVA и Experimental design из пакета прикладных программ Statgraphics Plus [8].

### *Влияние серно-кислотного катализатора*

Ранее было установлено, что оптимальная концентрация серно-кислотного катализатора при сольволизной делигнификации древесины пихты составляет 2 % [3]. Данную концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  использовали и при изучении закономерностей окислительной делигнификации березовой древесины в среде уксусной кислоты и пероксида водорода. Установлено, что серно-кислотный катализатор снижает количество остаточного лигнина в древесине березы в процессе ее делигнификации в среде уксусная кислота – пероксид водорода. Однако в присутствии 2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уменьшается выход целлюлозного продукта с 73-67 % мас. (без катализатора) до 52-48 % мас. вследствие ускорения реакций гидролиза древесных полисахаридов.

### *Влияние температуры делигнификации*

При температуре делигнификации 120°C, гидромодуле 15 и продолжительности 2 часа выход волокнистого продукта из древесины березы составляет 52,1 % мас. Продукт содержит 73,8 % мас. целлюлозы и 1,5 % мас. лигнина. С увеличением температуры делигнификации до 140°C выход волокнистого продукта снижается до 47,8 % от массы а.с.д. Максимальное содержание целлюлозы в волокнистом продукте (88,2 %) достигается в процессе делигнификации при 140°C в течение трех часов. Остаточный лигнин в этом образце практически отсутствует.

Качественный волокнистый продукт с небольшим содержанием остаточного лигнина (0,7 %) образуется в процессе делигнификации древесины березы при гидромодуле 10, температуре 140°C и продолжительности процесса 2 часа. Однако увеличение продолжительности делигнификации в этих условиях от 2-х до 3-х часов приводит к возрастанию содержания остаточного лигнина в волокнистом продукте до 1,9 %. Возможной причиной этого служит усиление процессов конденсации при низких гидромодулях и повышенных температурах, приводящих к образованию так называемого псевдолигнина. Подобное явление было обнаружено при делигнификации древесины березы в уксусной кислоте при гидромодуле 5 [6].

Оптимальной температурой делигнификации, обеспечивающей высокий выход волокнистого продукта с низким содержанием лигнина, является 130°C.

### *Влияние гидромодуля*

Известно, что величина гидромодуля процесса делигнификации древесины оказывает влияние как на выход волокнистого продукта, так и на содержание в нем целлюлозы и лигнина.

Установлено, что при гидромодулях делигнификации древесины березы 10 и 15 образуется волокнистый продукт с низким содержанием остаточного лигнина. Уменьшение величины гидромодуля до 7,5 повышает как выход волокнистого продукта до 55,4–62,7 %, так и содержание в нем остаточного лигнина до 2,7–5,7 %. Вероятной причиной этого является затруднение диффузии из древесины в раствор продуктов окисления лигнина при пониженном содержании жидкой фазы. В результате низкомолекулярные продукты окислительной фрагментации лигнина в кислой среде конденсируются в нерастворимые вещества. Кроме того, диффузионные ограничения затрудняют доставку окисляющего реагента в межклеточное пространство древесины и замедляют процесс окисления лигнина.

### *Влияние концентрации пероксида водорода*

Изучено влияние начальной концентрации  $H_2O_2$  на выход и состав волокнистого продукта, полученного делигнификацией березовой древесины при температуре 120°C, гидромодуле 15, содержании  $H_2SO_4$  2 % мас., продолжительности 2 и 3 часа (рис. 1).

При использовании делигнифицирующего раствора с концентрациями  $H_2O_2$  6,4 % мас. и  $CH_3COOH$  23,6 % мас. получен волокнистый продукт с минимальным содержанием остаточного лигнина. Однако при повышении концентрации пероксида водорода наблюдается значительное снижение выхода волокнистого продукта.

Объясняется это тем, что с увеличением содержания  $H_2O_2$  в варочном растворе увеличивается концентрация радикальных частиц, которые способствуют интенсивной окислительной деструкции лигнина и полисахаридов в кислой среде [9]. При этом происходит окисление аморфной части целлюлозы, что сни-

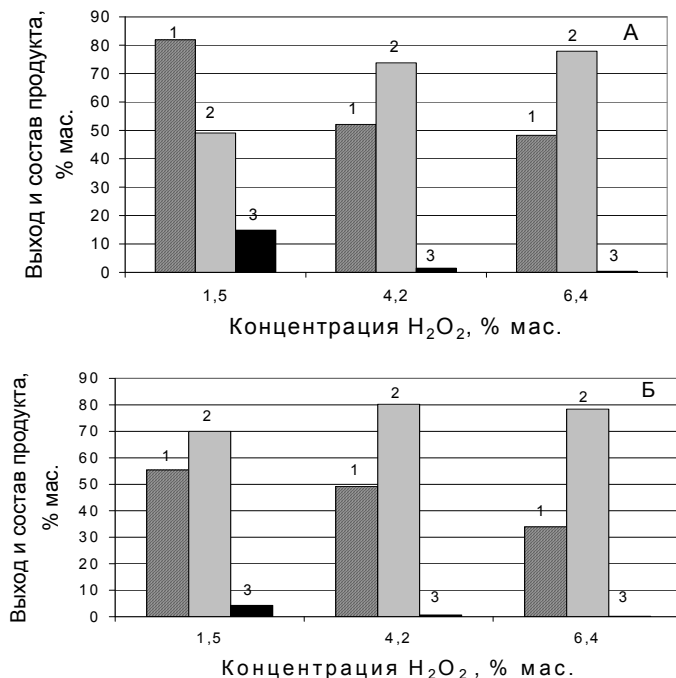


Рис.1. Влияние концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на выход и состав волокнистого продукта делигнификации березовой древесины (температура 120°C, гидромодуль 15, концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 % мас., при продолжительности 2 (рис. 1А) и 3 (рис. 1Б) часа. 1 – выход продукта, 2 – содержание целлюлозы, 3 – содержание лигнина

жает выход волокнистого продукта и содержание в нем целлюлозы. При использовании реакционной смеси с концентрациями H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,5 % мас. и CH<sub>3</sub>COOH 28,5 % мас. не удается получить волокнистый продукт с низким содержанием лигнина при температуре 120°C и 130°C и продолжительности делигнификации 2 часа. Увеличение продолжительности процесса делигнификации снижает содержание остаточного лигнина и повышает содержание целлюлозы в волокнистом продукте.

Установлено, что использование делигнифицирующих растворов с концентрациями пероксида водорода 4,2-6,4 % мас. и уксусной кислоты 25,8-23,6 % мас. позволяет получить из древесины березы химически чистую целлюлозу с содержанием остаточного лигнина не более 2 % мас.

#### *Влияние концентрации уксусной кислоты*

Изучено влияние концентрации уксусной кислоты в реакционном растворе на выход и состав волокнистого продукта, полученного делигнификацией древесины березы при температуре 120°C (табл. 1).

При повышении концентрации уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе от 10 до 50 % снижается выход волокнистого продукта с одновременным уменьшением в нем содержания остаточного лигнина. Высокий выход волокнистого продукта (47,2-53,1 % мас.) с содержанием лигнина от 1,6 до 3,7 % получен при концентрации уксусной кислоты 20 % и продолжительности делигнификации 2-3 часа. Его выход значительно снижается при повышении содержания уксусной кислоты в растворе до 40-50 % мас. При концентрации уксусной кислоты 30 % содержание остаточного лигнина уменьшается до 0,7 % в течение

Таблица 1. Влияние концентрации уксусной кислоты и продолжительности процесса делигнификации древесины березы (температура 120°C, гидромодуль 10, концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 6,4 % мас., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 % мас.) на выход и состав волокнистых продуктов

Концентрация уксусной кислоты в растворе, % мас.	10		20		30		40		50
	2	3	2	3	2	3	2	3	3
Продолжительность делигнификации, ч									
Выход волокнистого продукта, %*	87,5	71,4	53,1	47,2	49,8	42,4	24,4	23,8	25,8
Состав продукта, %**:									
целлюлоза	47,9	58,4	74,7	80,7	76,2	81,7	84,7	82,1	83,1
лигнин	17,8	15,7	3,7	1,6	0,7	0,4	0,9	2,3	1,7

\* от массы а.с.д.

\*\* от массы абсолютно сухого волокнистого продукта (а.с.в.п.)

2 часов при сохранении высокого выхода волокнистого продукта (49,8 % мас.). Снижение концентрации уксусной кислоты в растворе до 10 % не позволяет получить качественную целлюлозу с низким содержанием остаточного лигнина.

Таким образом, оптимальная концентрация уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе, обеспечивающая высокий выход качественного волокнистого продукта из древесины березы, составляет 20-30 %.

С целью сокращения расхода реагентов в процессе получения целлюлозы предложено добавлять в делигнифицирующий раствор отработанный щелок процесса делигнификации. Регенерация щелока включала осаждение и последующее отделение органосольвентного лигнина. Установлено, что добавление регенерированного щелока в количестве до 80 % об. не ухудшает показатели процесса делигнификации (табл. 2). Этот эффект, вероятно, обусловлен наличием в регенерированном щелоке фенольных соединений, которые, как известно, могут интенсифицировать реакции деполимеризации лигнина.

Оптимизация условий делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – серно-кислотный катализатор» проводилась по методике [8].

В качестве независимых переменных выбраны следующие факторы:  $X_1$  – концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в реакционном растворе, %;  $X_2$  – температура процесса делигнификации, °C. Остальные условия: гидромодуль 10, продолжительность делигнификации 3 часа, концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 % от массы а.с.д.

Результаты дисперсионного анализа процесса делигнификации древесины березы показали, что варьирование факторов  $X_1$  и  $X_2$  вносит существенный вклад в суммарную дисперсию выходных параметров.

По линейной модели поверхность отклика выходного параметра  $Y_3$  при изменении переменных факторов  $X_1$  и  $X_2$  имеет вид, приведенный на рис. 2.

При нахождении разумного компромисса в выходных параметрах с соблюдением принятых ограничений используют обобщенный параметр оптимизации.

Графическое изображение обобщенного параметра оптимизации процесса делигнификации древесины березы представлено на рис. 3.

Обобщенный параметр оптимизации процесса делигнификации древесины березы соответствует режиму делигнификации: температура 130°C, концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе

Таблица 2. Влияние содержания регенерируемого щелока в делигнифицирующем растворе на выход и состав волокнистого продукта, получаемого из древесины березы

Концентрация уксусной кислоты в растворе, % мас.	10		20		30		40		50
Продолжительность делигнификации, ч	2	3	2	3	2	3	2	3	3
Выход волокнистого продукта, %*	87,5	71,4	53,1	47,2	49,8	42,4	24,4	23,8	25,8
Состав продукта, %**:									
целлюлоза	47,9	58,4	74,7	80,7	76,2	81,7	84,7	82,1	83,1
лигнин	17,8	15,7	3,7	1,6	0,7	0,4	0,9	2,3	1,7

\* от массы а.с.д.

\*\* от массы абсолютно сухого волокнистого продукта (а.с.в.п.)

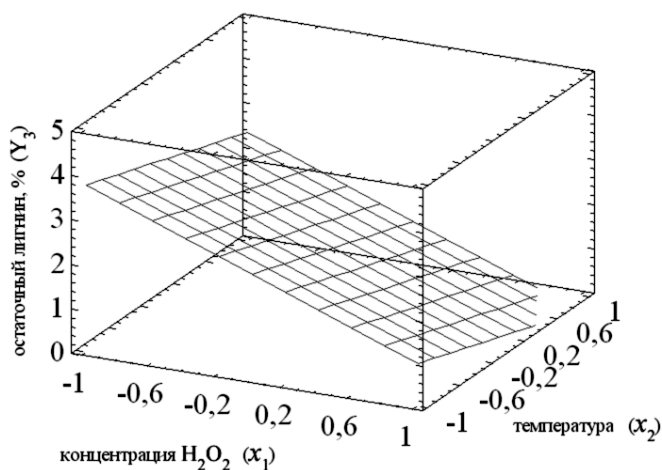


Рис. 2. Поверхность отклика выходного параметра делигнификации древесины березы в присутствии серно-кислотного катализатора:  $Y_3$ ,  $X_1$ ,  $X_2$  – кодированные переменные, соответственно, содержание остаточного лигнина в волокнистом продукте, начальная концентрация  $H_2O_2$  в растворе, температура процесса

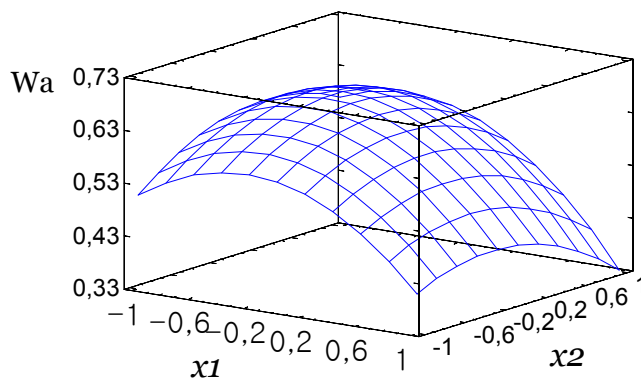


Рис. 3. Поверхность отклика обобщенного параметра оптимизации  $Wa$  процесса делигнификации древесины березы

4,2 % мас., гидромодуль 10, продолжительность 3 часа.

Расчетные данные по оптимальным условиям делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – серно-кислотный катализатор» находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

### Заключение

Установлено влияние условий процесса делигнификации древесины березы смесью уксусной кислоты (10-50 % мас.), пероксида водорода (1,5-6,4 % мас.) и серно-кислотного катализатора (температура, состав реакционной среды, гидромодуль, продолжительность) на выход и качество волокнистых продуктов.

Обнаружено, что при содержании катализатора  $H_2SO_4$  в количестве 2 % мас. происходит существенное снижение количества остаточного лигнина в волокнистом продукте, но при этом уменьшается его выход. Оптимальная температура делигнификации, обеспечивающая приемлемый выход волокнистого продукта (46-51 % от массы а.с.д.) с низким содержанием остаточного лигнина (не более 1 % мас.) равна 130°C.

Показано, что выход и состав волокнистого продукта можно регулировать путем вариации величины гидромодуля. Волокнистый продукт с низким содержанием остаточного лигнина получен при гидромодулях 10 и 15. При повышении концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе снижается выход волокнистого продукта и содержание в нем остаточного лигнина.

Установлена возможность повторного использования отработанных щелоков делигнификации в количестве до 80 % от объема исходного раствора без ухудшения показателей процесса и качества волокнистых продуктов.

Проведена оптимизация процесса каталитической делигнификации древесины березы и определены режимные параметры, обеспечивающие высокий выход качественного волокнистого продукта. В соответствии с экспериментальными и расчетными данными оптимальные показатели процесса достигаются при температуре делигнификации 130°C, гидромодуле 10, продолжительности 3 часа, составе реакционной смеси (% от массы а.с.д.):  $H_2O_2$  – 4,2,  $CH_3COOH$  – 25,8,  $H_2SO_4$  – 2.

### Список литературы

- [1] Черняева Г.Н., Долгодворова С.Я., Бондаренко С.М. Экстрактивные вещества березы. Красноярск: Институт леса и древесины СО РАН, 1986. 125 с.
- [2] Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M., Alexandrova N.B. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass. *Catalysis Today*. 2002. V.75. P. 211-217.
- [3] Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K. and Pavlenko N.I. Environmentally friendly catalytic production of cellulose by abies wood delignification in “acetic acid – hydrogen peroxide – water” media. *Chemistry for Sustainable Development*. 2003. V. 11. P.141-147.
- [4] Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Александрова Н.Б., Данилов В.Г., Жижаев А.М. Получение арабиногалактана, дигидрокверцетина и микрокристаллической целлюлозы с использо-



ванием механохимической активации. Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т.13. С. 261-269.

[5] Harrison A. Pepar produces high-quality pulp at Newcastle with Accel process. Pulp. and Pap. 1991. V. 65. N2. P. 116-119.

[6] Sano Y., Maeda H., Sakashita Y. Pulping of hardwood with aqueous acetic acid containing a small amount of organic sulfonic acid. J Jap. Wood Res. Soc. 1989. V. 35. N11. P.991-995.

[7] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.

[8] Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск: СибГТУ-Кларетианум, 2003. 246 с.

[9] Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции пероксидсоединениями. Успехи химии. 1999. Т. 68, № 11. С. 1029-1050.

## **Ecologically Friendly Process of Cellulose Obtaining from Birch Wood**

**Svetlana A. Kuznetsova<sup>a</sup>, Vladimir G. Danilov<sup>b</sup>,  
Olga V. Yatsenkova<sup>b</sup>, Natalia M. Ivanchenko<sup>b</sup>**

*<sup>a</sup> Siberian Federal University,*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

*<sup>b</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

---

*Influence of the conditions of birch wood delignification by a mixture of acetic acid, hydrogen peroxide and sulphuric acid catalyst (temperature, reaction medium composition, liquid to solid ratio, time) on the pulp yield and its chemical composition has been studied. The optimal parameters of delignification process were established. They supply the high yield of a pulp (near 50 % mas.) with the residual lignin content  $\leq 1$  % mas.*

*Key words: catalytic delignification, birch wood, cellulose, yield, composition.*

---