

УДК 631.0.861.16

## Оптимизация процесса делигнификации древесины осины уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и серно-кислотного катализатора

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

<sup>а</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>в</sup> Институт экономики и организации промышленного  
производства СО РАН, Красноярский отдел,  
Академгородок, Красноярск, 660036 Россия<sup>1</sup>

Received 2.06.2008, received in revised form 25.08.2008, accepted 27.08.2008

*Установлены основные закономерности процесса делигнификации древесины осины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – серно-кислотный катализатор». Осуществлен подбор оптимальных режимов процесса (температура, продолжительность, гидромодуль, состав реакционной смеси), обеспечивающих высокий выход целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина.*

*Ключевые слова: древесина осины, делигнификация, уксусная кислота, пероксид водорода, серно-кислотный катализатор, целлюлозный продукт, выход, состав.*

### Введение

Производство целлюлозы является наиболее крупнотоннажным процессом химической переработки древесного сырья. Актуальные направления исследований в этой области связаны с разработкой новых процессов делигнификации древесины, обеспечивающих повышение выхода и качества целлюлозы, а также экологическую безопасность ее производства. Принципиально новые, безопасные для окружающей среды процессы получения волокни-

стых продуктов основаны на методах делигнификации, использующих экологически чистые реагенты – молекулярный кислород, озон, пероксид водорода, органические и водно-органические среды [1-3]. Они отличаются от традиционных технологий делигнификации рядом преимуществ: отсутствием дурнопахнущих серосодержащих побочных продуктов, низкой токсичностью стоков, повышенной белизной получаемой целлюлозы. Последнее дает возможность исключить стадию отбелки

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

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

волокнистых продуктов опасными хлорсодержащими реагентами.

Для интенсификации экологически безопасного процесса делигнификации древесины смесью уксусной кислоты и пероксида водорода предложено использовать различные катализаторы [4-6].

Известно, что из лиственных пород деревьев наиболее широкое использование в целлюлозно-бумажной промышленности находит древесина осины.

Целью настоящей работы стал поиск оптимальных условий делигнификации древесины осины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – серно-кислотный катализатор», обеспечивающих высокий выход качественного волокнистого продукта с низким содержанием остаточного лигнина.

### Методика эксперимента

В качестве исходного сырья использовали измельченную древесину осины обыкновенной (*Populus tremula* L) (фракция 5×2×0,5 мм), взятую из средней ствольной части. Ряд экспериментов осуществляли с применением щепы осины (фракция 20×15×0,5 мм). Содержание основных компонентов в исследуемой древесине осины (% мас.): целлюлоза – 46,3, лигнин – 21,8, гемицеллюлозы и уроновые кислоты – 24,3, экстрактивные вещества – 7,6.

Для приготовления делигнифицирующих растворов использовали уксусную кислоту марки «хч» по ГОСТ 61-75, пероксид водорода по ГОСТ 177-88, дистиллированную воду по ГОСТ 6709-72, серную кислоту по ГОСТ 4204-77.

Предварительно высушенную при температуре 103±2 °С навеску древесины (10 г) помещали в реактор делигнификации из нержавеющей стали объемом 200 см<sup>3</sup>, куда затем приливали смесь уксусной кислоты, перокси-

да водорода, воды и серной кислоты. Объем делигнифицирующего раствора подбирался таким образом, чтобы обеспечить гидромодуль 10. В экспериментах по делигнификации варьировались следующие параметры: температура от 120 до 140 °С, концентрация (% мас.) серно-кислотного катализатора от 1,0 до 2,5, пероксида водорода от 1,5 до 8,2, уксусной кислоты от 21,8 до 28,5, продолжительность процесса от 2 до 3 часов.

Температурный режим процесса обеспечивался электрошкафом «SNOL 67/350» с точностью поддержания температуры ±2 °С. Серия контрольных экспериментов проведена во вращающемся реакторе при гидромодуле 10 и концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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±2 °С 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].

При использовании смеси «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» эффективным катализатором делигнификации древесины пихты [4] и лиственницы [5] является серная кислота. В настоящей работе выполнено систематическое исследование по подбору условий делигнификации древесины,

обеспечивающих получение с максимальным выходом волокнистого продукта высокого качества.

### Результаты и обсуждение

Было изучено влияние температуры, состава делигнифицирующей смеси, гидромодуля и продолжительности обработки на показатели процесса делигнификации древесины осины. Температура процесса варьировалась в интервале 120-150 °С, продолжительность от 2 до 5 часов, концентрация  $H_2O_2$  от 1,5 до 8,2 % мас.,  $CH_3COOH$  от 19,9 до 28,5 % мас. Полученные экспериментальные результаты представлены в табл. 1-3.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, для древесной фракции  $5 \times 2 \times 0,5$  мм при гидромодуле 10 и концентрации  $H_2O_2$  4,2 % мас. максимальное содержание целлюлозы в волокнистом продукте достигается при температуре делигнификации 130 °С в течение 3 часов. При этом выход продукта составляет 48,8 % мас., содержание в нем целлюлозы – 79,3 % мас. и лигнина – 0,8 % мас. При гидромодуле 15, температуре делигнификации 120 °С, продолжительности 2 часа, концентрации  $H_2O_2$  6,4 % мас. выход волокнистого продукта составляет 49,9 % мас., содержание в нем целлюлозы – 79,4 % мас. и лигнина – 0,3 % мас.

При делигнификации щепы древесины осины (фракция  $20 \times 15 \times 0,5$  мм) получены волокнистые продукты с более высоким, чем для фракции  $5 \times 2 \times 0,5$  мм, содержанием лигнина (табл. 2).

Как следует из полученных результатов, оптимальное количество серно-кислотного катализатора в растворе составляет 2 % от массы а.с.д. При такой концентрации  $H_2SO_4$  в случае мелкой фракции древесины достигается достаточно высокий выход волокнистого продукта с высоким содержанием целлюлозы (табл. 1). Однако при делигнификации более

крупной фракции древесины осины содержание остаточного лигнина составляет не менее 7,2 % (табл. 2).

В табл. 3 приведены данные о влиянии содержания пероксида водорода в делигнифицирующем растворе на выход и состав волокнистого продукта древесины осины фракции  $5 \times 2 \times 0,5$  мм) в присутствии  $H_2SO_4$  (2 % мас.).

Установлено, что для получения волокнистого продукта, содержащего около 80 % целлюлозы и 0,8-1,2 % остаточного лигнина, целесообразно использовать делигнифицирующие растворы с начальной концентрацией  $H_2O_2$  4,2-6,4 % мас.

При подборе оптимальных условий делигнификации древесины осины задача оптимизации сводилась к определению значений технологических параметров процесса делигнификации, обеспечивающих получение волокнистого продукта с минимальным содержанием лигнина при условии разумного компромисса в выходных параметрах: выход волокнистого продукта должен быть  $\geq 42\%$  от массы исходной древесины; содержание целлюлозы в продукте должно быть  $\geq 75\%$ .

В качестве независимых переменных выбраны следующие параметры:  $X_1$  – начальная концентрация  $H_2O_2$  в реакционном растворе, %;  $X_2$  – температура процесса делигнификации, °С. Остальные условия: гидромодуль 10, продолжительность делигнификации 3 часа, начальная концентрация  $H_2SO_4$  2 % от массы а.с.д.

Переменные факторы варьировали в соответствии со схемой полного факторного эксперимента для двухфакторного дисперсионного анализа с двумя уровнями и двумя параллельными наблюдениями в группе. В качестве выходных параметров выбраны:  $Y_1$  – выход волокнистого продукта, % от массы исходной древесины;  $Y_2$  – содержание целлю-

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности процесса делигнификации древесины осины (фракция 5×2×0,5 мм) при гидромодуле 10, содержании H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4,2 % мас., CH<sub>3</sub>COOH 25,8 % мас., серно-кислотного катализатора 2 % мас. на выход и состав волокнистых продуктов

Температура, °С	Время, ч	Выход волокнистого продукта, %*	Состав продукта, %**	
			Целлюлоза	Лигнин
120	2	63,4	64,7	6,1
	3	50,3	74,6	4,4
130	2	51,5	75,6	1,2
	3	48,8	79,3	0,8
140	2	50,8	78,8	1,6
	3	46,4	78,1	1,7

\* От массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.).

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

Таблица 2. Влияние концентрации серно-кислотного катализатора на выход и состав волокнистого продукта, получаемого делигнификацией щепы древесины осины (фракция 20×15×0,5 мм) при температуре 130 °С, гидромодуле 10, содержании H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4,2 % мас., CH<sub>3</sub>COOH 25,8 % мас., продолжительности 3 ч

Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % мас.	Выход волокнистого продукта, % *	Состав продукта, %**	
		Целлюлоза	Лигнин
0,0	59,6	65,7	23,9
1,0	58,0	69,8	19,8
1,5	56,8	72,2	9,9
2,0	46,9	86,4	7,2
2,5	46,0	84,3	8,5

\* От массы а.с.д., \*\* от массы а.с.в.п.

Таблица 3. Влияние концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в делигнифицирующем растворе на выход и состав волокнистого продукта, получаемого из опилок древесины осины (фракция 5×2×0,5 мм) в присутствии 2 % мас. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 130 °С, гидромодуле 10 и продолжительности процесса 3 часа

Концентрация H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , % мас.	Выход волокнистого продукта, %*	Состав продукта, %**	
		Целлюлоза	Лигнин
1,5	54,6	71,7	7,0
4,2	48,8	79,3	0,8
6,4	41,1	80,8	1,2
8,2	36,6	83,1	5,8

\* От массы а.с.д., \*\* от массы а.с.в.п.

лозы в волокнистом продукте, %;  $Y_3$  - содержание остаточного лигнина, %.

Исходные данные для планирования представлены в табл. 4.

Результаты реализации матрицы планирования эксперимента приведены в табл. 5.

Результаты дисперсионного анализа делигнификации древесины осины приведены в табл. 6.

Установлено, 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  $X_2$  иллюстрируется рис. 1.

Натуральные переменные  $X_1$  и  $X_2$  кодированы по уравнению

$$x = \frac{X_i - X_i^{(0)}}{\lambda_i},$$

где  $X_i^{(0)}$  - основной уровень,  $\lambda_i$  - шаг варьирования.

Переход (декодирование) к натуральным значениям ( $X_i$ ) проводился по уравнению

$$X_i = (X_i^{(0)} + x_i \cdot \lambda_i).$$

При нахождении разумного компромисса в выходных параметрах с соблюдением принятых ограничений применяют обобщенный параметр оптимизации  $W\alpha$ , используя блоки Multifactor ANOVA и Experimental design из пакета прикладных программ Statgrafics Plus [9]:

$$W\alpha = \frac{\sum_{i=1}^p \delta_i d_i}{\sum_{i=1}^p \delta_i},$$

Таблица 4. Основные факторы и уровни их варьирования

Характеристика плана	Переменные факторы	
	Начальная концентрация $H_2O_2$ в растворе ( $X_1$ ), %	Температура процесса ( $X_2$ ), °C
Основной уровень, $X_1^0$ (0)	4,2	130
Шаг варьирования, $\lambda_1$	2,2	10
Верхний уровень, $X_1^+$ (+1)	6,4	140
Нижний уровень, $X_1^-$ (-1)	2,0	120

Таблица 5. Матрица планирования эксперимента по делигнификации древесины осины в присутствии 2% мас.  $H_2SO_4$  и результаты реализации

№ опыта	Начальная концентрация $H_2O_2$ , % ( $X_1$ )	Температура процесса, °C ( $X_2$ )	Выход волокнистого продукта, % ( $Y_1$ )	Состав продукта	
				Целлюлоза, % ( $Y_2$ )	Остаточный лигнин, % ( $Y_3$ )
1	2,0	120	53,6	76,9	7,8
2	6,4	120	49,9	79,1	3,8
3	2,0	140	46,4	79,0	3,6
4	6,4	140	41,4	76,2	1,8
5	2,0	120	53,0	71,0	7,6
6	6,4	120	49,8	79,8	3,6
7	2,0	140	46,5	78,1	3,4
8	6,4	140	41,2	76,4	1,7

Таблица 6. Результаты дисперсионного анализа изучения процесса делигнификации древесины осины при варьировании двух факторов\*

Источник дисперсии	Сумма квадратов	Степени свободы	Средние квадраты	F-отношение	Уровень значимости
Выход волокнистого продукта ( $Y_1$ )					
Фактор $X_1$	25,92	1	25,92	60,63	0,0015
Фактор $X_2$	39,61	1	39,61	92,64	0,0007
$X_1 \cdot X_2$	23,805	1	23,805	55,68	0,0017
Остаток	1,71	4	0,4275		
Всего (коррект.)	91,04	7			
Содержание целлюлозы ( $Y_2$ )					
Фактор $X_1$	15,68	1	15,68	32,16	0,0048
Фактор $X_2$	10,58	1	10,58	21,70	0,0096
$X_1 \cdot X_2$	6,125	1	6,125	12,56	0,0239
Остаток	1,95	4	0,4875		
Всего (коррект.)	34,335	7			
Лигнин в целлюлозе ( $Y_3$ )					
Фактор $X_1$	41,8613	1	41,8613	360,10	0,0000
Фактор $X_2$	4,96125	1	4,96125	42,68	0,0028
$X_1 \cdot X_2$	1,36125	1	1,36125	11,71	0,0267
Остаток	0,465	4	0,11625		
Всего (коррект.)	48,6488	7			

\*  $X_1$  концентрация  $H_2O_2$  в реакционном растворе, % и  $X_2$  – температура процесса делигнификации, °С.

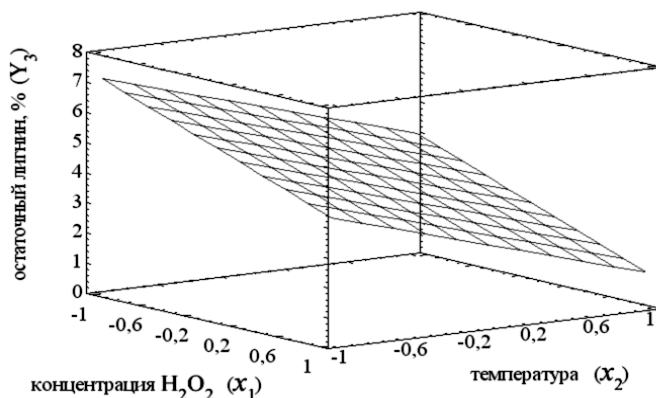


Рис. 1. Поверхность отклика выходного параметра – содержания остаточного лигнина в волокнистом продукте ( $Y_3$ ) при различной начальной концентрации  $H_2O_2$  ( $X_1$ ) в растворе и различной температуре делигнификации ( $X_2$ ) древесины осины в присутствии  $H_2SO_4$

где  $\delta_i$  – веса выходных параметров (обычно их значения принимают в интервале  $0 \leq \delta_i \leq 1$ );  $d_i$  – частная функция полезности, которая может быть определена по уравнению.

$$d_i = \frac{\varphi_0(X) - Y_i^{(-)}}{Y_i^{(+)} - Y_i^{(-)}},$$

где  $\varphi_0(X)$  – отклик выходного параметра  $Y_i$  в точке  $X$ ;  $Y_i^{(+)}$  и  $Y_i^{(-)}$  – соответственно лучшие и худшие значения выходного параметра в пределах изученной области.

Матрица планирования и обобщенный параметр оптимизации приведены в табл. 7.

Графическое изображение обобщенного параметра оптимизации процесса делигнификации древесины осины представлено на рис. 2.

Обобщенный параметр оптимизации процесса делигнификации древесины осины, согласно данным табл. 7, составляет  $Wa=0,926$ . Ему соответствуют режимы делигнификации: температура 130 °С, концентрация  $H_2O_2$  в растворе 4,2 % мас., гидромодуль 10, продолжительность 3 часа.

Расчетные данные находятся в хорошем соответствии с экспериментальными исследованиями процесса делигнификации древесины осины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии серно-кислотного катализатора.

При использовании оптимальных режимов делигнификации получен качественный волокнистый продукт с выходом 48,8 % мас.

Таблица 7. Матрица планирования с выходными параметрами её реализации ( $Y_1, Y_2, Y_3$ ) и обобщенный параметр оптимизации

н/п	$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Wa$
1	-1	-1	53,6	71,0	6,8	0,385
2	0	-1	52,0	74,2	4,4	0,433
3	+1	-1	49,4	79,8	3,8	0,702
4	-1	0	51,0	75,0	4,4	0,464
<b>5</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>48,3</b>	<b>79,3</b>	<b>0,9</b>	<b>0,926</b>
6	+1	0	43,9	75,8	1,2	0,699
7	-1	+1	46,5	78,1	1,8	0,783
8	0	+1	46,2	78,8	1,7	0,823
9	+1	+1	41,4	76,4	1,4	0,605

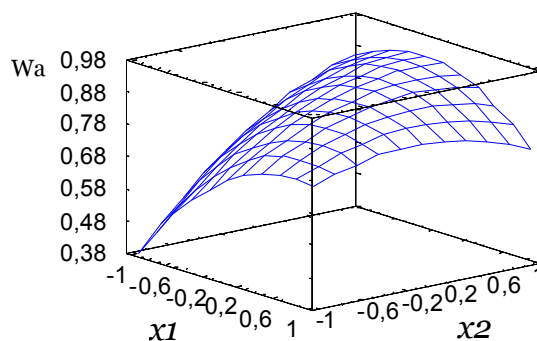


Рис. 2. Поверхность отклика обобщенного параметра оптимизации  $Wa$  процесса делигнификации древесины осины

от а.с.д., который содержит 79,3 % целлюлозы Кюршнера и 0,8 % остаточного лигнина.

### Заключение

Получены сведения об основных закономерностях процесса делигнификации древесины осины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – серно-кислотный катализатор».

Установлено, что оптимальная концентрация катализатора в делигнифицирующей смеси равна примерно 2 % от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.). При данном содержании катализатора, температуре 130 °С и продолжительности процесса 3 ч выход волокнистого продукта из древесины осины составляет около 50 %, а содержание в нем целлюлозы 79,3 % мас.

Обнаружено существенное влияние концентрации пероксида водорода в смеси на вы-

ход и состав волокнистого продукта. Для получения продукта, содержащего около 80 % целлюлозы и 1 % остаточного лигнина, требуется использовать делигнифицирующие растворы с начальной концентрацией  $H_2O_2$  4,2-4,6 % мас.

Проведена оптимизация процесса каталитической делигнификации древесины осины для установления режимных параметров, обеспечивающих высокий выход целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина. Экспериментальными и расчетными методами установлено, что эти оптимальные показатели достигаются при температуре 130 °С, гидромодуле 10, составе реакционной среды (% мас. от а.с.д.):  $CH_3COOH$  -25,8,  $H_2O_2$  - 4,2,  $H_2SO_4$  - 2,0, продолжительности процесса 3 часа.

### Список литературы

1. Poppulius-Levlin K., Mustonen R., Muovila T., Sunquist J. Milox pulping with acetic acid – peroxyacetic acid // *Pap. ja. Pun.* 1991. V. 73. N 2. P. 154-158.
2. Каретников Н.В., Пен Р.З., Пен В.Р. Низкотемпературная делигнификация древесины. 5. Оптимизация пероксидной варки // *Химия растительного сырья.* 1999. №2. С. 45-47.
3. 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.
4. 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.
5. Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г., Кузнецов Б.Н. Окислительная делигнификация древесины лиственницы в среде уксусная кислота – пероксид водорода – вода в присутствии катализатора  $H_2MoO_4$  // *Химия растительного сырья.* 2005. №4. С. 35-39.
6. Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Иванченко Н.М. Экологически безопасный процесс получения целлюлозы из древесины березы // *Журнал Сибирского федерального университета.* 2008. № 1. С. 80-87.
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.



## **Regulation of Aspen-Wood Delignification by Acetic Acid in the Presence of Hydrogen Peroxide and Sulfuric Acid Catalyst**

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

*<sup>c</sup> Krasnoyarsk Department of Institute Economics  
and Industrial Engineering SB RAS,  
Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

---

*Main regularities of aspen-wood delignification in the medium “acetic acid –hydrogen peroxide – sulfuric acid catalyst” have been established. The optimal conditions of delignification process (temperature, time, liquid to solid ratio, reaction mixture composition) were selected. They supply the high yield of cellulosic product with low content of the residual lignin.*

*Keywords: aspen-wood, delignification, acetic acid, hydrogen peroxide, sulfuric acid catalyst, cellulosic product, yield, composition.*

---