

УДК 676.1.022.6.001.5

## **Оптимизация процесса делигнификации древесины осины пероксидом водорода в присутствии сернокислотного катализатора**

**И.Г. Судакова<sup>а</sup>, Н.В. Гарынцева<sup>а</sup>,  
О.В. Яценкова<sup>а</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*

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

Received 04.03.2013, received in revised form 11.03.2013, accepted 18.03.2013

*Установлено влияние условий окислительной делигнификации древесины осины при атмосферном давлении (температура, состав реакционной смеси, гидромодуль, продолжительность) на выход и состав целлюлозного продукта. Определены оптимальные условия осуществления процесса делигнификации, обеспечивающие приемлемый выход целлюлозного продукта (58,2 % от массы а.с. древесины) с низким содержанием остаточного лигнина (0,6 % от массы а.с. продукта): температура 100 °С, продолжительность процесса 4 ч, концентрация пероксида водорода 4 % масс., концентрация уксусной кислоты 25 % масс., гидромодуль 10.*

*Ключевые слова: древесина осины, делигнификация, пероксид водорода, сернокислотный катализатор, оптимизация, целлюлоза, выход, состав.*

### **Введение**

Разработка новых экологически безопасных методов делигнификации лигноцеллюлозного сырья – актуальная задача. Наиболее перспективными делигнифицирующими реагентами, не содержащими серу и хлор, являются нетоксичные окислители, такие как пероксид водорода, молекулярный кислород, озон [1-3].

Ранее разработанный метод окислительной делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» позволяет получать целлюлозные продукты с содержанием остаточного лигнина менее 1 % [4]. Однако недостатком данного метода считают необходимость применения повышенных температур (120-140 °С) и давления [5].

Целью данной работы стало изучение возможности получения качественной целлюлозы окислительной делигнификацией древесины осины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» при атмосферном давлении и определение оптимального режима процесса делигнификации.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую древесину осины (*Populus tremula*) средней стволовой части (фракция  $\leq 5$  мм). Химический состав древесины осины: целлюлоза – 46,3 %, лигнин – 19,9 %, гемицеллюлоза – 24,5 % от массы абсолютно сухой древесины.

Делигнификацию измельченной древесины осуществляли в стеклянном реакторе объемом 250 см<sup>3</sup>, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником (рис. 1). Навеску древесины массой 8 г помещали в реактор и заливали ранее приготовленной реакционной смесью. Раствор для делигнификации готовили из смеси ледяной уксусной кислоты (СН<sub>3</sub>ООН, х.ч., ГОСТ 61-75 с изм.1-3), пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> медицинская ГОСТ 177-88) и дистиллированной воды, затем добавляли катализатор – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (х.ч., ГОСТ 4204-77).

Делигнификацию проводили в интервале температур 70–100 °С при продолжительности 1–4 ч и гидромодуле 5–15. В составе реакционной смеси начальную концентрацию пероксида водорода варьировали от 2 до 6 % масс., а уксусной кислоты – от 15 до 40 % масс. Концентрация катализатора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 % масс. от массы абсолютно сухой древесины. После делигнификации целлюлозный продукт отделяли от щелока фильтрованием на воронке Бюхнера под вакуумом, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали до воздушно-сухого состояния. Содержание целлюлозы в продукте определяли по методу Кюршнера, а лигнина – сернокислотным методом в модификации Комарова [6].

### Результаты и обсуждение

Изучено влияние условий окислительной делигнификации древесины осины (температуры, содержания пероксида водорода и уксусной кислоты в реакционной смеси, гидро-

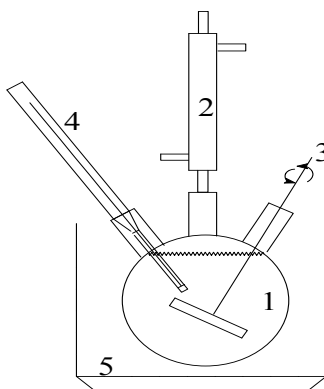


Рис. 1. Установка для проведения процесса делигнификации древесины: 1 – стеклянный реактор; 2 – холодильник; 3 – механическая мешалка; 4 – термометр; 5 – термостат

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности процесса делигнификации на выход и состав целлюлозного продукта (начальная концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25 % масс.,  $\text{H}_2\text{O}_2$  4 % масс.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 % от массы а.с.н., гидромодуль 10)

Температура, °С	Время, ч	Выход, % масс.	Содержание целлюлозы, % масс.	Содержание лигнина, % масс.
70	2	85,1	70,4	18,1
70	3	82,4	71,9	17,3
70	4	76,7	75,1	15,6
80	2	82,3	76,8	11,7
80	3	76,9	80,3	8,9
80	4	72,8	84,3	6,3
90	1	80,4	80,1	11,7
90	2	76,8	84,9	7,9
90	3	65,6	89,1	4,8
90	4	60,8	90,3	1,3
100	1	72,4	83,5	9,7
100	2	66,6	87,4	6,5
100	3	61,0	90,4	3,5
100	4	58,2	91,1	0,6

модуля и продолжительности процесса) на выход и состав целлюлозного продукта. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, при температуре 70 °С процесс окислительной делигнификации осины протекает с низкой эффективностью. При продолжительности процесса 4 ч в раствор переходит лишь 21 % лигнина и содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте составляет 15,6 % масс. Наиболее полно процесс делигнификации древесины происходит при температуре 100 °С и продолжительности 4 ч. Полученный с выходом 58,2 % масс. целлюлозный продукт содержит 91,1 % масс. целлюлозы и 0,6 % масс. лигнина.

Значительное влияние на содержание лигнина в целлюлозном продукте оказывает начальная концентрация пероксида водорода в растворе (рис. 2). При невысокой начальной концентрации пероксида водорода (2 % масс.) образуется целлюлозный продукт с повышенным содержанием остаточного лигнина (11,7 % масс.) Вероятно, это связано с тем, что при низкой концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуется недостаточное количество перуксусной кислоты – основного делигнифицирующего реагента процесса.

Увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  до 4 % масс. приводит к резкому снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте – до 0,6 % масс. Дальнейшее повышение концентрации пероксида водорода в растворе до 5 и 6 % масс. снижает содержание остаточного лигнина в продукте до 0,4 и 0,2 % масс. соответственно.

Рисунок 3 иллюстрирует влияние начальной концентрации уксусной кислоты в реакционной смеси на содержание лигнина в целлюлозном продукте. Из полученных данных следует, что достаточно высокая степень делигнификации достигается уже при содержании уксусной кислоты 15 % масс. После 4 ч делигнификации количество остаточного лигнина в целлюлозном

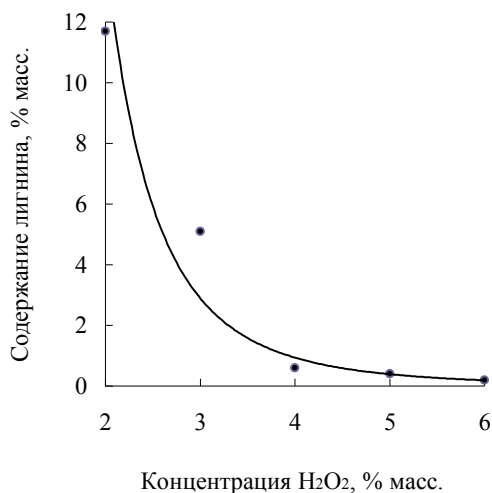


Рис. 2. Влияние концентрации пероксида водорода в составе реакционной смеси на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, полученном делигнификацией древесины осины при температуре 100 °С; концентрации CH<sub>3</sub>COOH – 25 % масс., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2 % масс., гидромодуле 10; продолжительности 4 ч

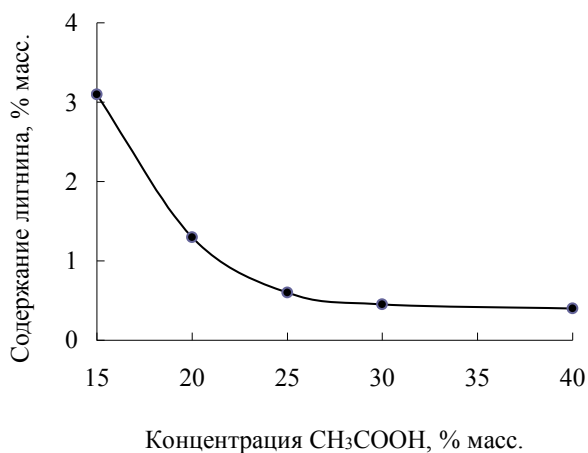


Рис. 3. Влияние концентрации уксусной кислоты в составе реакционной смеси на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, полученном делигнификацией древесины осины при температуре 100 °С, концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 4 % масс., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2 % масс., гидромодуле 10; продолжительности 4 ч

продукте составляет 3,1 % масс. Увеличение начальной концентрации уксусной кислоты до 25 % масс. приводит к снижению содержания лигнина в целлюлозном продукте до 0,6 % масс. Дальнейшее увеличение содержания уксусной кислоты в растворе до 30 и 40 % масс. лишь слабо уменьшает массовую долю остаточного лигнина в продукте (до 0,45 и 0,40 % масс. соответственно).

Как следует из представленных на рис. 4 данных, гидромодуль процесса (отношение жидкость / твердое) служит важным параметром, позволяющим регулировать выход целлюлозного продукта и содержание в нем остаточного лигнина. При гидромодулях 10 и 15 образуется

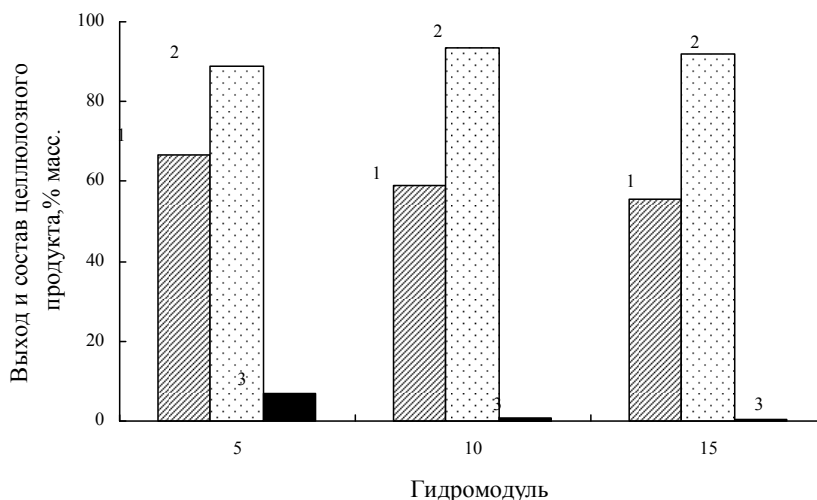


Рис. 4. Влияние гидро модуля процесса делигнификации на выход и состав целлюлозного продукта (концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25 %,  $\text{H}_2\text{O}_2$  4 %; температура 100 °С; время 4 ч: 1 – выход целлюлозного продукта, % масс.; 2 – содержание целлюлозы, % масс.; 3 – содержание остаточного лигнина, % масс.

целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина 0,6 и 0,5 % масс. соответственно.

Уменьшение величины гидро модуля до 5 увеличивает выход целлюлозного продукта до 79,8 % масс., но снижает его качество. Вероятно, что высокое содержание лигнина в целлюлозном продукте (11,7 % масс.) является следствием затруднения диффузии окисляющего реагента в межклеточное пространство и отвода продуктов окисления лигнина в раствор [7].

Для оценки влияния режимных параметров процесса делигнификации древесины осины на выход и состав целлюлозного продукта проведена математическая обработка и анализ полученных результатов методами Statgraphics [8].

Переменные факторы, включенные в исследование (в скобках указаны значения факторов в центре эксперимента и шагов варьирования):  $X_1$  – температура ( $X_1^\circ = 100$  °С;  $\lambda_1 = 1,5^\circ$ );  $X_2$  – время ( $X_2^\circ = 3,5$  ч;  $\lambda_2 = 30$  мин);  $X_3$  – концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $X_3^\circ = 4$  % масс;  $\lambda_3 = 2$  %);  $X_4$  – концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $X_4^\circ = 25$  % масс;  $\lambda_4 = 10$  %);  $X_5$  – гидро модуль ( $X_5^\circ = 10$ ;  $\lambda_5 = 5$ ).

Основной целью анализа стал поиск условий процесса окислительной делигнификации древесины, при которых происходит наиболее полное удаление лигнина при сохранении достаточно высокого выхода целлюлозного продукта. Поэтому в качестве отклика  $Y$  выбрали содержание остаточного лигнина, выраженное в % масс. План дробного факторного эксперимента типа  $2^{5-1}$  ( $2^{k-p}$ , где  $k$  – число факторов,  $p$  – число линейных эффектов, приравненных к эффектам взаимодействия) и результаты его реализации приведены в табл. 2.

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

$$Y = 190,021 - 1,38X_1 - 0,89X_2 + 5,00X_3 + 0,067X_4 + 0,95X_5. \quad (1)$$

Таблица 2. План эксперимента и результаты реализации

Номер опыта	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Y
1	101,5	4	6	35	15	0,2
2	98,5	4	6	35	5	4,7
3	101,5	3	6	35	5	1,6
4	98,5	3	6	35	15	2,3
5	101,5	4	2	35	5	6,3
6	98,5	4	2	35	15	4,1
7	101,5	3	2	35	15	3,8
8	98,5	3	2	35	5	8,9
9	101,5	4	6	15	5	2,0
10	98,5	4	6	15	15	0,4
11	101,5	3	6	15	15	0,9
12	98,5	3	6	15	5	6,5
13	101,5	4	2	15	15	5,9
14	98,5	4	2	15	5	9,4
15	101,5	3	2	15	5	13,5
16	98,5	3	2	15	15	11,7

Из уравнения (1) следует, что наибольшее влияние на изменение содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте оказывает концентрация пероксида водорода. Для оптимизации процесса окислительной делигнификации древесины осины на основании предварительных опытов были выбраны следующие факторы: X<sub>1</sub> – концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (X<sub>1</sub><sup>o</sup> = 4 % масс; λ<sub>1</sub> = 2 %); X<sub>2</sub> – гидромодуль (X<sub>2</sub><sup>o</sup> = 10; λ<sub>2</sub> = 5). Результаты процесса характеризовали тремя выходными параметрами: Y<sub>1</sub> – выход целлюлозного продукта, % масс; Y<sub>2</sub> – содержание целлюлозы, % масс; Y<sub>3</sub> – содержание остаточное лигнина в целлюлозном продукте, % масс. Оптимизацию проводили с использованием обобщенного (средневзвешенного) параметра оптимизации W<sub>а</sub>, который вычисляли по формуле

$$W_a = \frac{\sum_{j=1}^p \delta_j d_j}{\sum_{j=1}^p \delta_j}, \quad (2)$$

где δ<sub>j</sub> – веса выходных параметров (обычно их значения принимают в интервале 0 ≤ δ<sub>j</sub> ≤ 1); d<sub>j</sub> – частная функция полезности, которая может быть определена по уравнению

$$d_j = \frac{\phi_o(x) - y_j^{(-)}}{y_j^{(+)} - y_j^{(-)}}, \quad (3)$$

где φ<sub>0</sub>(x) – отклик выходного параметра y<sub>j</sub> в точке x; y<sub>j</sub><sup>(+)</sup> и y<sub>j</sub><sup>(-)</sup> соответственно лучшие и худшие значения выходного параметра в пределах изученной области [8].

В таблице 3 представлены данные по условиям и результатам экспериментов для расчета обобщенного параметра оптимизации. При выборе весов  $\delta$  исходили из предположения, что содержание остаточного лигнина – это наиболее важный параметр для оценки качества целлюлозного продукта, поэтому ему присвоен вес, равный 1. Вес таких параметров, как выход целлюлозного продукта и содержание в нем целлюлозы, выбран равным 0,5.

Обобщенный параметр оптимизации процесса окислительной делигнификации древесины осины, рассчитанный с помощью программы Statgraphics, составляет  $W_a = 0,978$ . Ему соответствуют следующие рассчитанные оптимальные параметры: гидромодуль процесса 10,4 и начальная концентрация пероксида водорода 4,14 % масс. (рис. 5).

Таблица 3. Матрица планирования процесса окислительной делигнификации древесины осины, результаты ее реализации, функции полезности и обобщенный параметр оптимизации

Номер опыта	$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$W_a$
1	2	5	79,8	81,5	6,3	0,029	0,045	0,109	0,730
2	4	5	73,8	90,2	4,3	0,179	0,836	0,422	0,465
3	6	5	57,5	90,9	2,0	0,741	0,900	0,781	0,802
4	2	10	66,6	87,4	5,9	0,428	0,582	0,172	0,338
5	4	10	58,2	91,1	0,6	0,969	0,998	0,998	0,990
6	6	10	52,1	91,4	0,4	0,927	0,945	0,956	0,946
7	2	15	56,0	90,4	3,4	0,793	0,854	0,563	0,693
8	4	15	57,5	91,5	0,8	0,741	0,955	0,969	0,908
9	6	15	51,7	91,9	0,6	0,941	0,990	0,987	0,976
$Y^{(-)}$			79	81	7				
$Y^{(+)}$			50	92	0,3				
$\delta$			0,5	0,5	1				

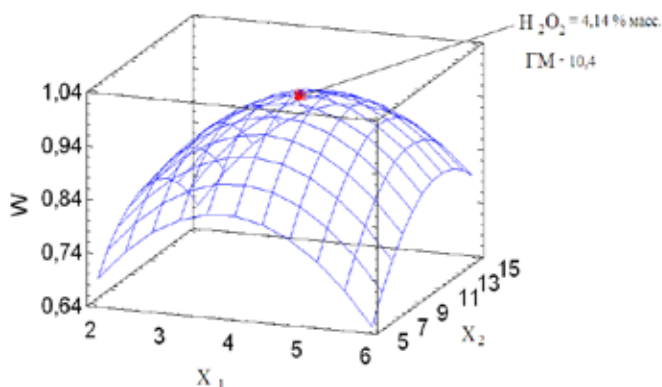


Рис. 5. Поверхность отклика обобщенного параметра оптимизации  $W$ :  $X_1$  – концентрация пероксида водорода, % масс.,  $X_2$  – гидромодуль процесса. Обобщенный параметр оптимизации рассчитывали по трем выходным параметрам:  $Y_1$  – выход целлюлозного продукта, % масс.;  $Y_2$  – содержание целлюлозы, % масс.;  $Y_3$  – содержание лигнина в целлюлозном продукте, % масс.

Анализ экспериментальных данных и статистических расчетов по оптимизации процесса делигнификации в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» позволяет заключить, что оптимальными параметрами процесса являются: начальные концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 25 % масс.,  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 4 % масс., гидромодуль – 10, температура – 100 °С, продолжительность 4 ч. При этих условиях делигнификации получен целлюлозный продукт с выходом 58,2 % масс., содержащий 91,1 % масс. целлюлозы и 0,6 % масс. остаточного лигнина.

### Выводы

Установлено влияние условий окислительной делигнификации древесины осины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии 2 % масс. сернокислотного катализатора при атмосферном давлении на выход и состав целлюлозных продуктов. Показано, что с повышением температуры, концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , гидромодуля и продолжительности процесса делигнификации снижается выход целлюлозного продукта и содержание в нем остаточного лигнина.

Проведено планирование эксперимента и осуществлена оптимизация параметров каталитической окислительной делигнификации древесины осины, обеспечивающих получение с приемлемым выходом целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина. Установлено, что оптимальными являются следующие условия делигнификации: температура 100 °С, концентрации пероксида водорода 4 % масс., уксусной кислоты 25 % масс., гидромодуль 10, продолжительность 4 ч. В указанных условиях получен целлюлозный продукт с выходом 58,2 % масс., содержащий 91,1 % масс. целлюлозы и 0,6 % масс. остаточного лигнина.

### Список литературы

1. Боголицин К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 105-123.
2. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксидами (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 61-73.
3. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Кузнецова С.А. Новые каталитические методы получения целлюлозы и ценных химических продуктов из растительной биомассы // Кинетика и катализ. 2008. Т. 42. № 4. С. 541-551.
4. Пат. 2181807 РФ. Способ получения целлюлозного полуфабриката/ В.Г. Данилов, Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, О.В. Яценкова // БИ. 2002. № 12.
5. 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 Kinetic Mechanism Catalysis. 2011. V. 104. № 2. P. 337-343.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 321 с.
7. Кушнер М.А., Матусевич Л.Г., Селиверстова Т.С., Резникова В.М. Исследование влияния протонных растворителей на реакции модельных соединений лигнина // Химия древесины. 1989. № 3. С. 37-41.
8. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск, 2003. 248 с.



## **Optimization of Aspen Wood Delignification by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with Sulfuric Acid Catalyst**

**Irina G. Sudakova<sup>a</sup>, Natalia V. Garyntseva<sup>a</sup>,  
Olga V. Yatsenkova<sup>a</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>b</sup>**

*<sup>a</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology,  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

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

---

*Influence of parameters of aspen wood oxidative delignification at atmospheric pressure (temperature, composition of reaction mixture, liquid/solid ratio, time) on yield and composition of a cellulose product was defined. Optimum conditions of delignification process which favour the high yield (58,2 % mass.) of cellulose product with low content of residual lignin (0,6 % mass.) were established: temperature 100 °C, time 4 h, concentration of hydrogen peroxide – 4 % mass., concentration of acetic acid – 25 % mass., liquid/solid ratio 10.*

*Keyword: aspen wood, delignification, hydrogen peroxide, sulfuric acid catalyst, optimization, cellulose, yield, composition.*

---