

УДК 676.1.022.6.001.5

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПЕРОКСИДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

© *И.Г. Судакова, Н.В. Гарынцева, А.И. Чудина, Б.Н. Кузнецов**

*Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский
научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия),
e-mail: bnk@icct.ru*

Известные методы получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из древесного сырья является многостадийными и основаны на интеграции экологически не безопасных процессах варки, отбелки и кислотного гидролиза аморфной части целлюлозы. В работе представлено описание одностадийного каталитического метода получения микрокристаллической целлюлозы из древесины сосны, основанного на пероксидной делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора H_2SO_4 . Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные параметры процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии катализатора 2% H_2SO_4 , обеспечивающие высокий выход целлюлозы (45.2 мас.%) с низким содержанием остаточного лигнина (1.0 мас.%): температура – 100 °С, содержание H_2O_2 – 5 мас.%, CH_3COOH – 25 мас.%, ГМ 15, продолжительность – 4 ч. Изучена кинетика процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны в интервале температур 70–100 °С. Процесс делигнификации удовлетворительно описывается уравнением первого порядка в изученном интервале температур. Константы скорости варьируются от $0.08 \cdot 10^{-4}$ до $2.15 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, энергия активации составляет 90 кДж/моль. Методами ИКС и РФА установлено, что полученная из древесины сосны целлюлоза имеет структуру, аналогичную структуре промышленной микрокристаллической целлюлозы.

Ключевые слова: древесина сосны, делигнификация, пероксид водорода, катализатор H_2SO_4 , целлюлоза, микрокристаллическая целлюлоза.

Введение

Сосна (*Pinus silvestris*) является быстрорастущей и одной из самых распространенных пород древесины на территории России. Древесина сосны широко используется в деревоперерабатывающей и строительной индустрии. Ежегодно в России для этих целей заготавливается около 20 млн м³ сосновой древесины. При этом в процессе распиловки образуется огромное количество отходов в виде опилок и стружки, которые необходимо утилизировать. Высокая смолистость древесины препятствует получению из нее качественной целлюлозы при использовании традиционных технологий делигнификации.

Одним из перспективных направлений использования древесинных отходов является их химическая переработка в микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ). МКЦ имеет широкое применение в пищевой, медицинской, фармацевтической, косметической промышленности и других областях [1, 2].

Традиционные способы получения МКЦ из древесины являются многостадийными и наносят ущерб

Судакова Ирина Геннадьевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: sudakova_irina@mail.ru

Гарынцева Наталья Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: garyntseva@icct.ru

Чудина Анна Ильинична – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: bai77@list.ru

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, заместитель директора, профессор, e-mail: bnk@icct.ru

окружающей среде из-за использования опасных серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих агентов и минеральных кислот [3].

Новые методы получения целлюлозы основаны на процессах окислительной каталитической делигнификации лигноцеллюлозного сырья с использованием таких «зеленых» окислителей, как пероксид водорода, озон, кислород [4, 5].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Ранее нами была показана возможность получения целлюлозы, аналогичной промышленной МКЦ Vivapur, из древесины сосны в системе «уксусная кислота – вода – пероксид водорода» в мягких условиях проведения процесса делигнификации [6].

Известно, что использование в процессах пероксидной делигнификации древесины растворенного катализатора H_2SO_4 способствует ускорению реакций деполимеризации лигнина и гидролиза аморфной части целлюлозы [7].

В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей процесса делигнификации опилок древесины сосны в системе «уксусная кислота – вода – пероксид водорода – катализатор H_2SO_4 » с целью подбора оптимальных условий получения МКЦ.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали опилки (фракция 2.5–5 мм) средней стволовой части древесины сосны (*Pinus silvestris*), заготовленной в лесной зоне г. Красноярска. Химический состав исходной древесины, определенный с использованием традиционных методик [8] (мас.% от абс. сух. древесины): целлюлоза 47.6; лигнин 28.0; гемицеллюлозы 16.5; экстрактивные вещества 7.6; зола 0.3.

Делигнификацию древесины сосны проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации готовили из пероксида водорода, ледяной уксусной кислоты и воды. Содержание пероксида водорода варьировали от 4 до 6 мас.%, уксусной кислоты – от 15 до 30 мас.%. Значение величины гидромодуля (ГМ) составляло 10, 15 и 20. Процесс осуществляли в течение 1–4 ч при постоянном перемешивании в интервале температур 70–100 °С.

В качестве катализатора использовали H_2SO_4 (марка х.ч., $\rho = 1.84 \text{ г/см}^3$). Ранее было установлено, что оптимальная концентрация сернокислотного катализатора при делигнификации древесины пихты составляет 2 мас.% [9]. Данную концентрацию H_2SO_4 использовали и при изучении закономерностей пероксидной делигнификации древесины сосны.

Целлюлозный продукт, полученный в процессе делигнификации, отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, и высушивали при 105 °С.

Выход целлюлозного продукта (В) определяли по формуле

$$B = \frac{m}{m_0} \times 100\%,$$

где m_0 – масса навески древесины, мас.%; m – масса целлюлозного продукта, мас.%.

Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте определяли с использованием 72%-ной серной кислоты в модификации Комарова [10], гемицеллюлоз – гидролизом 2% соляной кислотой по методу Макэна и Шоорли [11].

Регистрацию спектров в области 4000–400 см^{-1} осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (фирма Bruker, Германия). Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 4 мг образца в матрице бромистого калия.

Рентгенограммы образцов получали с использованием дифрактометра ДРОН-3 с излучением Cu-K α ($\lambda=0.154 \text{ нм}$). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2θ от 10 до 60° с шагом 0.02° и временем накопления импульсов в точке 4 с.

Индекс кристалличности целлюлозы (ИК) рассчитывали из отношения высоты между интенсивностью кристаллического пика ($I_{002}-I_{AM}$) и суммарной интенсивности (I_{002}) после вычитания фонового сигнала по формуле [12]

$$ИК = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}},$$

где I_{002} – высота 002 пика (I_{002}), I_{AM} – высота минимума между 002 и 101 пиков.

Результаты и обсуждение

Экспериментальная оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны

Изучено влияние условий проведения процесса пероксидной делигнификации древесины сосны (температура, концентрация пероксида водорода и уксусной кислоты, гидромодуль, присутствие катализатора H_2SO_4) на выход и состав целлюлозных продуктов.

В промышленности процесс получения целлюлозы осуществляют при температурах 120–130 °С [13]. В работе исследована возможность получения качественной целлюлозы при относительно низких температурах: 70–100 °С.

Целлюлозные продукты, полученные каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны в интервале температур 70–80 °С содержат много остаточного лигнина (20.7–18.3 мас.%) Лишь при температуре процесса 100 °С происходит практически полное удаление лигнина из древесины сосны (полученный целлюлозный продукт содержит 1.0 мас.% остаточного лигнина) (рис. 1).

Изучено влияние концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты в реакционном растворе на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны (рис. 2).

При концентрации пероксида водорода в реакционной среде 4 мас.% образующийся целлюлозный продукт содержит 6.8 мас.% остаточного лигнина. При увеличении концентрации H_2O_2 до 5 мас.% содержание остаточного лигнина в полученном целлюлозном продукте уменьшается до 1.0 мас.%. Дальнейшее повышение концентрации пероксида водорода в реакционной среде слабо влияет на содержание остаточного лигнина. С ростом концентрации H_2O_2 , наряду с уменьшением содержания остаточного лигнина, снижается выход целлюлозного продукта (рис. 2А).

Рис. 1. Влияние температуры на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны. (Условия процесса: CH_3COOH 25 мас.%, H_2O_2 6 мас.%, ГМ 15, продолжительность 4 ч, катализатор 2% H_2SO_4)

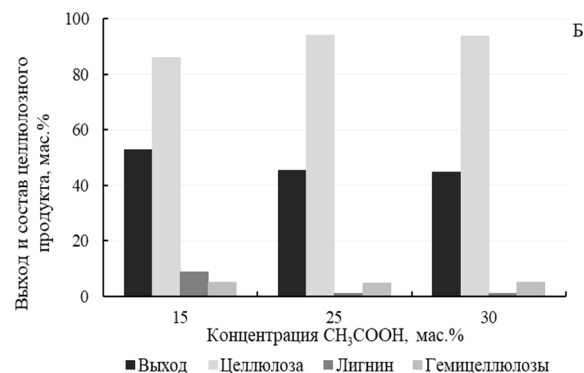
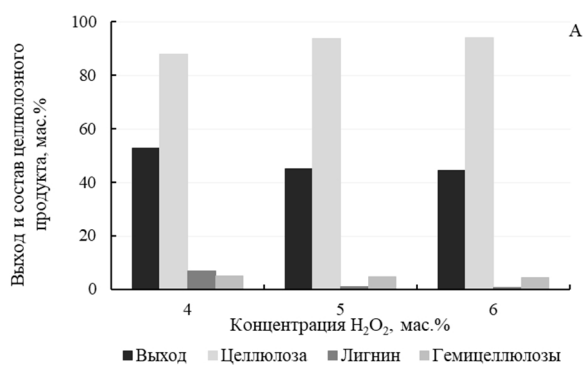
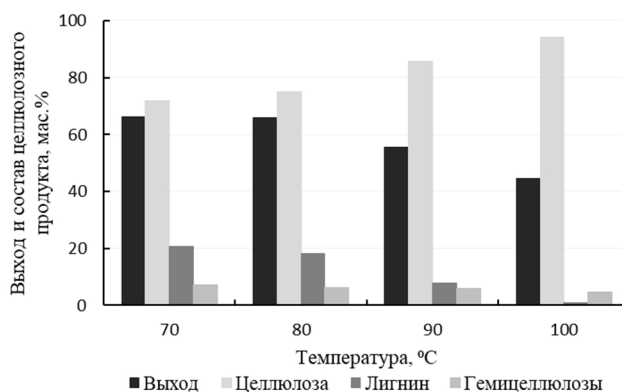


Рис. 2. Влияние концентрации H_2O_2 (А) и CH_3COOH (Б) на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины сосны. (Условия процесса: CH_3COOH 25 мас.% (А), H_2O_2 5 мас. % (Б), температура 100 °С, ГМ 15, продолжительность 4 ч, катализатор 2% H_2SO_4)

Аналогичные закономерности наблюдаются и при вариации концентрации уксусной кислоты в реакционной среде (рис. 2Б). При фиксированном содержании H_2O_2 (5 мас.%) повышение концентрации уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе с 15 до 30 мас.% снижает выход получаемых целлюлозных продуктов с 52.7 до 44.6 мас.%, с одновременным уменьшением в них содержания остаточного лигнина с 8.8 до 1.0 мас.%. При оптимальной концентрации уксусной кислоты (25 мас.%) получен с выходом 45.2 мас.% целлюлозный продукт, содержащий 93.9 мас.% целлюлозы и 1.0 мас.% остаточного лигнина.

Изучено влияние величины гидромодуля (отношение раствор/твердая фаза) процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны на выход и состав целлюлозных продуктов при фиксированных концентрациях H_2O_2 и CH_3COOH .

Установлено, что для получения качественной целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина (1.0 мас.%) величина гидромодуля должна быть не менее 15. Целлюлозный продукт, полученный при гидромодуле 10, содержит 5.8 мас.% остаточного лигнина. По-видимому, причиной повышенного содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах, полученных при низком значении гидромодуля, связан с диффузионными ограничениями, затрудняющими как доставку окисляющего реагента в межклеточное пространство древесины, так и диффузию из древесины в раствор продуктов окислительной деполимеризации лигнина.

Таким образом, экспериментальная оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны позволила определить условия получения качественных целлюлозных продуктов. Для получения с выходом 45.2 мас.% целлюлозного продукта, содержащего 93.9 мас.% целлюлозы и 1.0 мас.% остаточного лигнина, необходимо использовать следующие режимы процесса делигнификации: температура 100 °С, концентрация H_2O_2 5 мас.%, CH_3COOH 25 мас.%, ГМ 15, продолжительность 4 ч, катализатор H_2SO_4 2 мас.%.

Численная оптимизация процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны

Математическую обработку и оптимизацию процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии катализатора H_2SO_4 проводили с использованием пакета прикладных программ *Statgraphics Centurion XVI*, блок *DOE (Design of Experiment)* [14].

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что для достижения высокого выхода целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина необходимо осуществлять процесс каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны при температуре 100 °С и продолжительности 4 ч. При этом наибольшее влияние на выход и состав целлюлозного продукта оказывают концентрация пероксида водорода в реакционной среде и гидромодуль процесса.

С учетом этого в качестве независимых переменных использовали два фактора: концентрацию H_2O_2 в реакционном растворе (X_1) и гидромодуль процесса делигнификации (X_2). Выходные параметры процесса делигнификации: содержание целлюлозы (Y_1) и содержание остаточного лигнина (Y_2) в целлюлозном продукте. Фиксированные параметры: температура 100 °С, продолжительность процесса 4 ч, концентрация CH_3COOH 25 мас.%, катализатор H_2SO_4 2 мас.%. Результаты реализации матрицы планирования приведены в таблице 1.

Дисперсионный анализ и математическое моделирование были проведены для каждого выходного параметра процесса.

Таблица 1. Матрица планирования эксперимента по каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны и результаты ее реализации

№ опыта	Концентрация H_2O_2 , мас.% (X_1)	ГМ (X_2)	Содержание в целлюлозном продукте, мас.%	
			Целлюлоза (Y_1)	Лигнин (Y_2)
1	4	10	67.2	25.2
2	5	10	79.0	14.2
3	6	10	90.2	3.9
4	4	15	76.9	17.3
5	5	15	93.9	1.0
6	6	15	94.2	0.9
7	4	20	88.8	5.7
8	5	20	94.3	2.5
9	6	20	94.5	0.7

В суммарную дисперсию выходных параметров Y_1 – содержание целлюлозы и Y_2 – содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте практически равный вклад вносят как концентрация H_2O_2 в реакционном растворе, так и гидромодуль процесса.

Зависимости содержания целлюлозы (Y_1) и остаточного лигнина (Y_2) в целлюлозном продукте от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии сернокислотного катализатора соответствуют следующим уравнениям регрессии:

$$Y_1 = 147.40 - 61.92 \cdot X_1 - 7.40 \cdot X_2 + 0.87 \cdot X_1 \cdot X_2$$

$$Y_2 = 193.67 - 43.18 \cdot X_1 - 7.18 \cdot X_2 + 2.38 \cdot X_1^2 + 0.82 \cdot X_1 \cdot X_2$$

О хороших прогностических свойствах полученных уравнений регрессии свидетельствуют высокие коэффициенты детерминации: 93.7% для (97.1%), низкий уровень значимости (P – критерий < 0.05).

На рисунке 3 представлены в виде поверхностей отклика зависимости выходных параметров Y_1 и Y_2 от переменных факторов X_1 и X_2 .

Полученные графические зависимости выходных параметров Y_1 и Y_2 от переменных факторов представляют собой поверхности с сильным уклоном в сторону увеличения концентрации H_2O_2 и слабым уклоном в сторону увеличения гидромодуля процесса.

Прогнозируемое максимальное содержание целлюлозы в целлюлозном продукте составляет 94.0 мас.% в изученной области факторного пространства и достигается в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация H_2O_2 – 5.2 мас.%, и гидромодуль процесса – 15.4. Прогнозируемое минимальное значение содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте составляет 0.8 мас.% и достигается при концентрации H_2O_2 – 5.3 мас.% и гидромодуле процесса – 15.0.

Кинетическое исследование процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны

Была изучена кинетика процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в интервале температур 70–100 °С в присутствии катализатора H_2SO_4 (рис. 4).

А

Б

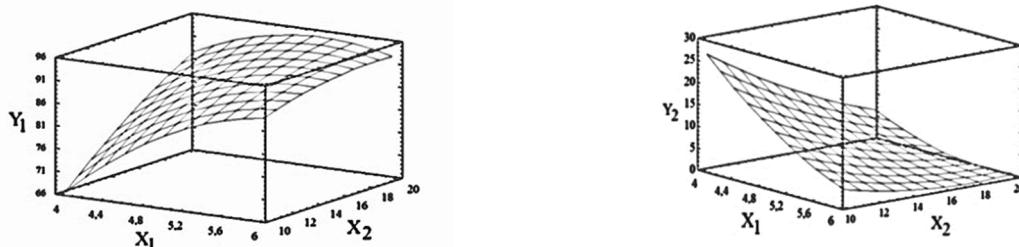


Рис. 3. Поверхности отклика, иллюстрирующие зависимости содержания целлюлозы (А) и остаточного лигнина (Б) в целлюлозном продукте из древесины сосны от концентрации H_2O_2 в делигнифицирующем растворе и от величины гидромодуля

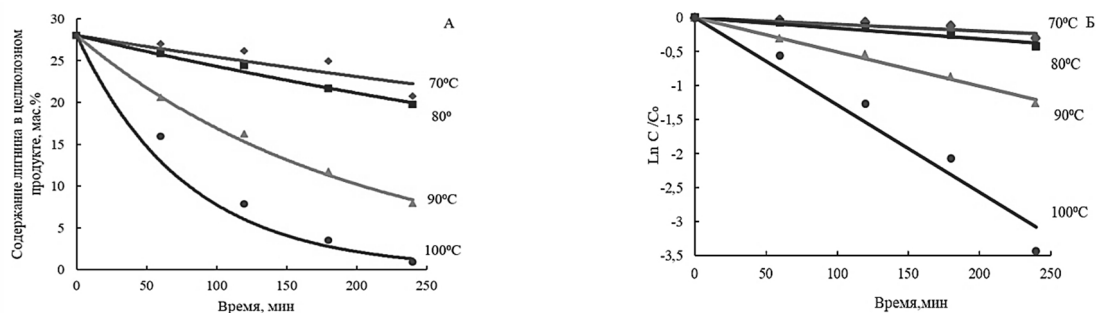


Рис. 4. Динамика удаления лигнина (А) и зависимость $\ln C/C_0$ лигнина (Б) от продолжительности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны: (Условия процесса: H_2O_2 6 мас.%; CH_3COOH 30 мас.%; ГМ 20, катализатор 2% H_2SO_4)

Установлено, что динамика удаления лигнина из древесины сосны удовлетворительно описывается уравнением первого порядка:

$$C = C_0 \exp^{-kt},$$

где C – концентрация лигнина в целлюлозном продукте, мас.%; C_0 – исходная концентрация лигнина в древесине сосны, мас.%; k – константа скорости реакции, с^{-1} ; t – время, с.

Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о значительном влиянии температуры на скорость процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны. При температуре 70 °С скорость удаления лигнина из древесины незначительна. При продолжительности процесса делигнификации 4 ч из древесины удаляется лишь около 6% лигнина. Повышение температуры процесса до 90 °С приводит к увеличению скорости делигнификации, при этом из древесины сосны удаляется до 98% лигнина в течение 4 ч. При дальнейшем повышении температуры до 100 °С содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте достигает минимального значения – 1.0 мас.%

Из графика зависимости $\ln C/C_0$ удаления лигнина от продолжительности процесса делигнификации (рис. 4 Б) были рассчитаны константы скоростей реакций в интервале температур 70–100 °С.

Значения констант скоростей пероксидной делигнификации древесины сосны и энергии активации процесса приведены в таблице 2.

Сопоставление полученных результатов с данными по исследованию некаталитического процесса пероксидной делигнификации древесины сосны [6] показывает, что катализатор 2% H_2SO_4 заметно интенсифицирует окислительную деполимеризацию лигнина в интервале температур 70–90 °С. Константы скоростей процесса каталитической делигнификации древесины сосны выше от 4.5 до 2.4 раз констант скоростей некаталитического процесса при температурах 70 и 90 °С соответственно. Энергия активации процесса пероксидной делигнификации древесины сосны снижается со 127 кДж/моль (некаталитический процесс) до 90 кДж/моль при использовании сернокислотного катализатора.

Строение целлюлозы, полученной каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны

Образец целлюлозного продукта, полученного в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии катализатора H_2SO_4 , был изучен методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

В ИК-спектре целлюлозного продукта (рис. 5), полученного пероксидной делигнификацией древесины сосны, присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы [15]: валентные колебания -ОН групп, связанные водородными связями, в области 3400 см^{-1} ; валентные колебаний -СН групп при 2900 см^{-1} ; деформационные колебания -СН групп при 1430 см^{-1} ; асимметричные колебания С-О-С связей при 1170 см^{-1} ; асимметричные колебания глюкозного кольца при 1108 см^{-1} ; колебания β -гликозидных связей между единицами глюкозы в целлюлозе при 895 см^{-1} .

В ИК-спектре целлюлозного продукта из древесины сосны отсутствуют полосы поглощения характерные для фенилпропановых единиц лигнина (1605 – 1593 , 1515 – 1495 и 1470 – 1460 см^{-1}) [16]. Это свидетельствует о практически полном его удалении из древесины в процессе каталитической пероксидной делигнификации.

Полоса поглощения в области 1700 – 1740 см^{-1} соответствует ацетил или уроновым эфирным группам гемицеллюлоз [17]. Наличие этой полосы поглощения указывает на неполное удаление гемицеллюлоз в процессе пероксидной делигнификации древесины сосны. Этот факт подтверждается данным химического анализа полученного целлюлозного продукта, в соответствии с которым он содержит 93.9 мас.% целлюлозы, 4.8 мас.% гемицеллюлоз и 1.0 мас.% лигнина.

Таблица 2. Константы скоростей и энергия активации процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны

Температура, °С	$k \times 10^4, \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
70	0.08	90
80	0.27	
90	0.83	
100	2.15	

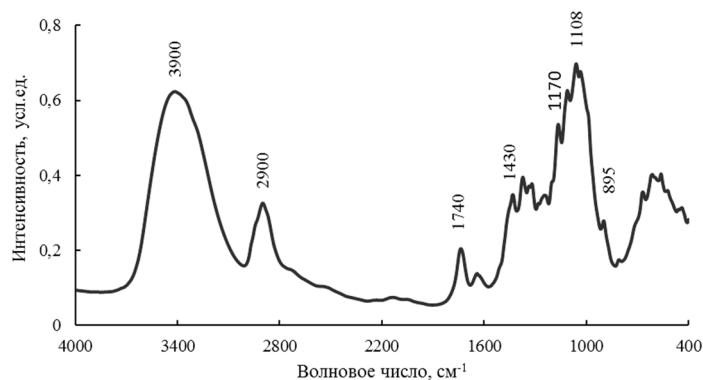


Рис. 5. ИК-спектр целлюлозного продукта, полученного пероксидной каталитической делигнификацией древесины сосны в оптимальных условиях

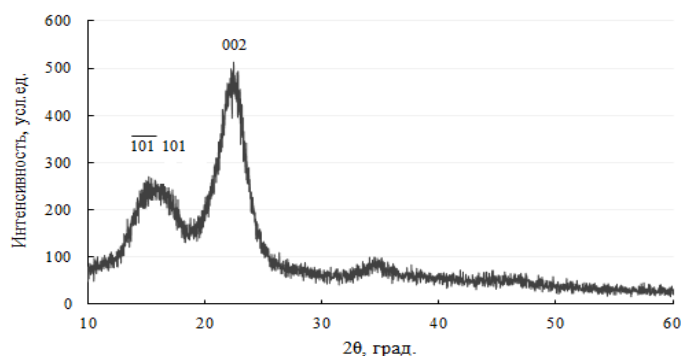


Рис. 6. Дифрактограмма целлюлозного продукта, полученного пероксидной каталитической делигнификацией древесины сосны в оптимальных условиях

На дифрактограмме образца целлюлозы (рис. 6), полученного из древесины сосны, наблюдаются максимумы в области углов 2θ : $14\text{--}16^\circ$, 22.6° , $34\text{--}35^\circ$, относящиеся к отражению от плоскостей: 101 , $\overline{101}$; 002 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [12].

Расчитанный из данных дифрактограммы индекс кристалличности полученного целлюлозного продукта составляет 0.65, а размер кристаллитов – 3.3 нм. Полученные значения близки к значениям образца промышленной МКЦ Vivapur (0.75 и 3.0 нм соответственно).

Таким образом, целлюлозный продукт, полученный пероксидной делигнификацией древесины сосны в оптимальных условиях процесса в присутствии катализатора 2% H_2SO_4 , по своему составу и строению аналогичен образцу промышленной МКЦ Vivapur.

Выводы

Изучены закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в среде «уксусная кислота – вода – катализатор H_2SO_4 » в интервале температур $70\text{--}100^\circ\text{C}$.

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные параметры процесса делигнификации древесины сосны, обеспечивающие высокий выход целлюлозы (45.2 мас.%) с низким содержанием остаточного лигнина (1.0 мас.%): температура – 100°C , содержание H_2O_2 – 5 мас.%, CH_3COOH – 25 мас.%, ГМ 15, продолжительность – 4 ч, катализатор H_2SO_4 – 2 мас.%

Изучена кинетика процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны. Константы скорости каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны варьируются от $0.08 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ до $2.15 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ в интервале температур $70\text{--}100^\circ\text{C}$. Энергия активации процесса составляет 90 кДж/моль.

Согласно данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа, целлюлоза, полученная каталитической пероксидной делигнификацией древесины сосны, близка по своему составу и строению коммерческой микрокристаллической целлюлозе Vivapur.

Список литературы

1. Ауглов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 33–41.
2. Trachea D., Hussinb M.H., Chuinb C.T., Sabar S., Fazita M.R.N., Taiwo O.F.A., Hassan T.M., Haafiz M.K.M. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application – A review // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. Vol. 93. Pp. 789–804. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056
3. Sixta H. Handbook of pulp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2006. 1348 p.
4. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г. Получение целлюлозы каталитической делигнификацией древесины пероксидом водорода: монография. Красноярск, 2014. 146 с.
5. Suchy M., Argyropoulos D. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review // Tappi Journal. 2002. Vol. 1. N2. Pp. 1–18. DOI: 10.1021/bk-2001-0785.ch001.
6. Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Изучение процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в среде уксусная кислота – вода // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2018. №2. С. 291–303.
7. 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 Catysis. 2011. Vol. 104. Pp. 337–343. DOI: 10.1007/s11144-011-0354-8.
8. Sjöström E., Alen R. Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 318 p.
9. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K., 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. Vol. 11. Pp. 141–147.
10. Tappi standard T 222 Om-98. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Technical association of the pulp and paper industry. Atlanta, 1998. 5 p.
11. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 321 с.
12. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance // Biotechnology and Biofuels. 2010. Vol. 3. P. 10.
13. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1990. 600 с.
14. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск, 2003. 246 с.
15. Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih Salih (ed) Fourier transform-materials analysis. Rijeka: In Tech, 2012. 365 p.
16. Xiang L.Y., Mohammed M.A.P., Baharuddin A.S. Characterization of microcrystalline cellulose from oil palm fibers for food applications // Carbohydrate Polymers. 2016. Vol. 148. Pp. 11–20. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.055.
17. Moran J.I., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vazquez A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers // Cellulose. 2008. Vol. 15. Pp. 149–159. DOI: 10.1007/s10570-007-9145-9.

Поступила в редакцию 24 мая 2018 г.

После переработки 19 июня 2018 г.

Принята к публикации 26 июня 2018 г.

Для цитирования: 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. DOI: 10.14258/jcrpm.2018044079.

*Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N.** REGULARITIES OF THE PROCESS OF PINE WOOD PEROXIDE DELIGNIFICATION IN THE PRESENCE OF SULFURIC ACID CATALYST

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: bnk@icct.ru

The known methods to obtain microcrystalline cellulose (MCC) from wood raw material is multi-stage and it is based on the integration of environmentally hazardous processes of pulping, bleaching and acid hydrolysis of cellulose amorphous part. The paper describes a one-stage catalytic method to obtain microcrystalline cellulose from pine wood based on peroxide delignification in acetic acid-water in the presence of a catalyst H₂SO₄. The optimal parameters of the process of pine wood peroxide delignification in the presence of 2% H₂SO₄ catalyst were determined by experimental and numerical methods: temperature – 100 °C, concentration H₂O₂ – 5 wt.%, CH₃COOH – 25 wt.%, LWR 15, duration – 4 h. They provide a high yield of cellulose (45.2 wt.%) with a low content of residual lignin (1.0 wt%). The kinetic study of pine wood peroxide delignification at the temperature range 70-100 °C was accomplished. The delignification process is described satisfactorily by the first order equation in all temperature range. The rate constants vary between 0.08·10⁻⁴ and 2.15·10⁻⁴ s⁻¹ and the activation energy is 90 kJmol⁻¹. It was established by FTIR and XRD methods, that the cellulose, obtained from pine wood has the composition and structure similar to the commercial microcrystalline cellulose.

Keywords: pine wood, delignification, hydrogen peroxide, H₂SO₄ catalyst, cellulose, microcrystalline cellulose.

References

1. Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir E.Iu. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2013, no. 3, pp. 33–41. (in Russ.).
2. Trachea D., Hussinb M.H., Chuinb C.T., Sabar S., Fazita M.R.N., Taiwo O.F.A., Hassan T.M., Haafiz M.K.M. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, vol. 93, pp. 789–804. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056.
3. Sixta H. *Handbook of pulp*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2006, 1348 p.
4. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Iatsenkova O.V., Danilov V.G. *Poluchenie tselliulozy kataliticheskoi delignifikatsiei drevesiny peroksidom vodoroda: monografiia*. [Production of cellulose by catalytic delignification of wood by hydrogen peroxide: monograph]. Krasnoyarsk, 2014, 146 p. (in Russ.).
5. Suchy M., Argyropoulos D. *Tappi Journal*, 2002, vol. 1, no. 2, pp. 1–18. DOI: 10.1021/bk-2001-0785.ch001.
6. Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiia*, 2018, no. 2, pp. 291–303. (in Russ.).
7. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2011, vol. 104, pp. 337–343. DOI: 10.1007/s11144-011-0354-8.
8. Sjöström E., Alen R. *Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking*, Berlin: Springer-Verlag, 1999, 318 p.
9. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K., Pavlenko N.I. *Chemistry for Sustainable Development*, 2003, vol. 11, pp. 141–147.
10. *Tappi standard T 222 Om-98. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Technical association of the pulp and paper industry*, Atlanta, 1998, 5 p.
11. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 321 p. (in Russ.).
12. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. *Biotechnology and Biofuels*, 2010, vol. 3, p. 10.
13. Nepenin Iu.N. *Tekhnologii tselliulozy. Proizvodstvo sulfatnoi tselliulozy*. [Pulp technology. Sulphate pulp production]. Moscow, 1990, 600 p. (in Russ.).
14. Pen R.Z. *Planirovanie eksperimenta v Statgraphics*. [Experiment Planning in Statgraphics]. Krasnoyarsk, 2003, 246 p. (in Russ.).
15. Fan M., Dai D., Huang B. *Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres*. In: Salih Salih (ed) *Fourier transform-materials analysis*. Rijeka: In Tech, 2012, 365 p.
16. Xiang L.Y., Mohammed M.A.P., Baharuddin A.S. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 148, pp. 11–20. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.055.
17. Moran J.I., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vazquez A. *Cellulose*, 2008, vol. 15, pp. 149–159. DOI: 10.1007/s10570-007-9145-9.

Received May 24, 2018

Revised June 19, 2018

Accepted June 26, 2018

For citing: 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.

* Corresponding author.

