

УДК 676.1.022.6.001.5

## Study of Birch Wood Catalytic Delignification by Hydrogen Peroxide at Atmospheric Pressure

**Natalia V. Garyntseva<sup>\*a</sup>,**

**Irina G. Sudakova<sup>a</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>a,b</sup>**

*<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
50 /24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660049, Russia*

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

Received 16.06.2015, received in revised form 24.07.2015, accepted 04.08.2015

---

*The influence of conditions of birch wood delignification by hydrogen peroxide in acetic acid – water medium at atmospheric pressure in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst on the yield and composition of cellulosic product was studied. It was established that the content of residual lignin in cellulosic product reduces with the increase of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>COOH concentrations in the reaction medium. Simultaneously there is a decrease in cellulosic product yield.*

*Keyword: birch wood, delignification, hydrogen peroxide, acetic acid, TiO<sub>2</sub> catalyst, cellulosic product, yield, composition.*

*DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-422-429.*

---

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

## **Изучение каталитической делигнификации древесины березы пероксидом водорода при атмосферном давлении**

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

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

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

---

*Изучено влияние условий окислительной делигнификации древесины березы пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты при атмосферном давлении в присутствии катализатора  $TiO_2$  на выход и состав целлюлозного продукта. Установлено, что содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте снижается с ростом концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты в реакционной смеси. При этом также наблюдается уменьшение выхода целлюлозного продукта.*

*Ключевые слова: древесина березы, делигнификация, пероксид водорода, уксусная кислота, катализатор  $TiO_2$ , целлюлозный продукт, выход, состав.*

---

### **Введение**

Большие масштабы производства целлюлозы, основанные на использовании традиционных технологий, приводят ежегодно к попаданию в окружающую среду миллионов тонн серы в виде сероводорода, органических сульфидов, сернистого ангидрида и других вредных соединений.

В этой связи актуальна задача совершенствования методов получения целлюлозы. Одним из перспективных направлений является делигнификация древесины с использованием экологически безопасных окислителей (кислорода и пероксида водорода) и катализаторов [1-7].

Ранее авторами была продемонстрирована возможность ускорения процесса делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода» растворенными катализаторами кислотного ( $H_2SO_4$ ) и окислительно-восстановительного типа ( $Fe_2(MoO_4)_3$ ), а также твердого катализатора  $TiO_2$  [8-11].

Катализаторы способствуют эффективному удалению остаточного лигнина из технических целлюлоз и катализируют окислительную делигнификацию древесины при повышенной температуре (120-140 °С) и давлении.

Береза является одной из основных пород лесов России, но использование древесины березы для получения целлюлозы затруднено из-за ее повышенной плотности и значительного количества гемицеллюлоз. В литературе имеются только отрывочные сведения о применении древесины березы в процессах делигнификации в водно-спиртовых и уксусно-кислых средах.

Однако установлено [12], что делигнификация древесины березы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора при температуре 130 °С и повышенном давлении приводит к получению целлюлозного продукта с содержанием остаточного лигнина не более 1 % масс.

Осуществлен подбор условий делигнификации древесины осины пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии сернокислотного катализатора, позволяющих получать целлюлозный продукт с содержанием остаточного лигнина менее 1 % в мягких условиях (температура  $\leq 100$  °С, атмосферное давление) [13, 14].

Целью данной работы стало изучение возможности осуществления окислительной делигнификации древесины березы пероксидом водорода в мягких условиях в присутствии твердого катализатора  $TiO_2$ .

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали древесные опилки (фракция 2,5 – 5 мм) березы повислой (*Betula pendula*), произрастающей в Красноярском крае. Определение химического состава древесных опилок проводили по стандартным методикам [15]. Содержание основных компонентов древесины березы (% масс.): целлюлоза – 46,8; лигнин – 21,7; гемицеллюлозы – 27,3; экстрактивные вещества – 3,5; зола – 0,34.

Делигнификацию измельченной древесины березы осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации готовили из смеси ледяной уксусной кислоты, содержание которой варьировали от 15 до 35 % масс., пероксида водорода от 3 до 6 % масс. Значение параметра гидромодуля составляло 5, 10 и 15. В качестве катализатора использовали промышленный  $TiO_2$  в количестве 1 % масс. от массы древесины. Процесс осуществляли в течение 1 – 4 ч при постоянном перемешивании и температуре 70 – 100 °С.

После делигнификации твердый остаток отделяли от щелока фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали до нейтральной реакции промывных вод, высушивали до воздушно-сухого состояния и анализировали. Содержание лигнина в целлюлозе определяли с использованием 72%-ной серной кислоты в модификации Комарова, гемицеллюлоз – гидролизом 2%-ной соляной кислотой по методу Макэна и Шоорли [15].

### Результаты и обсуждение

Изучено влияние основных параметров процесса делигнификации древесины березы (температура, продолжительность, гидромодуль, концентрация уксусной кислоты и пероксида водорода) на выход и состав целлюлозного продукта.

Критерием глубины осуществления процесса делигнификации является содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте. Согласно полученным данным (табл. 1), температура и продолжительность процесса значительно влияют на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте.

При температуре 70-80 °С после 4 ч проведения процесса не достигается высокая степень делигнификации древесины березы. Целлюлозный продукт содержит 12,7 и 5,4 % масс. остаточного лигнина соответственно. Повышение температуры до 90-100 °С приводит к резкому

Таблица 1. Содержание остаточного лигнина и гемицеллюлоз (ГЦ) в целлюлозном продукте древесины березы (CH<sub>3</sub>COOH –25 %, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–5 %, ГМ – 10).

Температура, °С	Содержание в целлюлозном продукте, % масс.	Продолжительность, ч			
		1	2	3	4
70	Лигнин	19,2	14,9	14,5	12,7
	ГЦ	9,4	8,4	8,2	8,3
80	Лигнин	16,6	12,5	10,5	5,4
	ГЦ	9,2	9,0	7,6	7,4
90	Лигнин	7,3	3,8	1,7	1,1
	ГЦ	9,1	8,6	8	5,8
100	Лигнин	9,5	6,5	0,7	0,8
	ГЦ	9,4	7,9	6,6	5,5

снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте. Минимальное количество остаточного лигнина – 0,8 % масс. – содержится в целлюлозном продукте, полученном делигнификацией древесины березы при 100 °С в течение 4 ч.

Значительное уменьшение содержания гемицеллюлоз (от 27,3 % в исходном сырье до 9,1 – 9,4 % в целлюлозном продукте) происходит в течение первого часа процесса делигнификации, независимо от температуры. В дальнейшем содержание гемицеллюлоз уменьшается незначительно (до 8,3 % при 70 °С и 5,5 % при 100 °С).

Значительное влияние на содержание лигнина в целлюлозном продукте оказывает начальная концентрация пероксида водорода в растворе (рис. 1). При невысокой начальной концентрации пероксида водорода (3 % масс.) образуется целлюлозный продукт с повышенным содержанием остаточного лигнина (7,8 % масс.). Увеличение концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до 6 % масс. приводит к резкому снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте – до 0,5 % масс. При этом выход целлюлозного продукта снижается с 67,5 до 56,5 % масс.

Рис. 2 иллюстрирует влияние начальной концентрации уксусной кислоты в реакционной смеси на выход и состав целлюлозного продукта. При содержании уксусной кислоты 15 % масс. полученный целлюлозный продукт содержит 7,2 % масс. остаточного лигнина.

Увеличение начальной концентрации уксусной кислоты до 25 % масс. приводит к снижению содержания лигнина в целлюлозном продукте до 0,8 % масс. Дальнейшее увеличение содержания уксусной кислоты в растворе до 35 % масс. уменьшает массовую долю остаточного лигнина в продукте до 0,5 % масс.

Гидромодуль процесса (отношение жидкость / твердое) является важным параметром, позволяющим регулировать выход целлюлозного продукта и содержание в нем остаточного лигнина (рис. 3). При гидромодулях 10 и 15 образуется целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина (0,8 и 0,5 % масс. соответственно).

Уменьшение величины гидромодуля до 5 увеличивает выход целлюлозного продукта до 70,2 % масс., но снижает его качество. Вероятно, что высокое содержание лигнина в целлюлозном продукте (9,2 % масс.) является следствием затруднения диффузии окисляющего реагента в межклеточное пространство и отвода продуктов окисления лигнина в раствор.

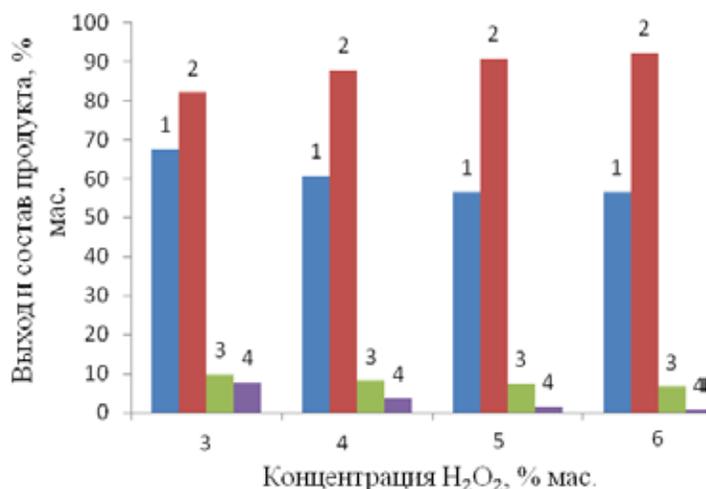


Рис. 1. Влияние концентрации пероксида водорода на выход и состав целлюлозного продукта (CH<sub>3</sub>COOH – 25 % масс., ГМ 10, t – 4 ч): 1 – выход целлюлозного продукта; 2 – содержание целлюлозы; 3 – содержание гемицеллюлоз; 4 – содержание лигнина

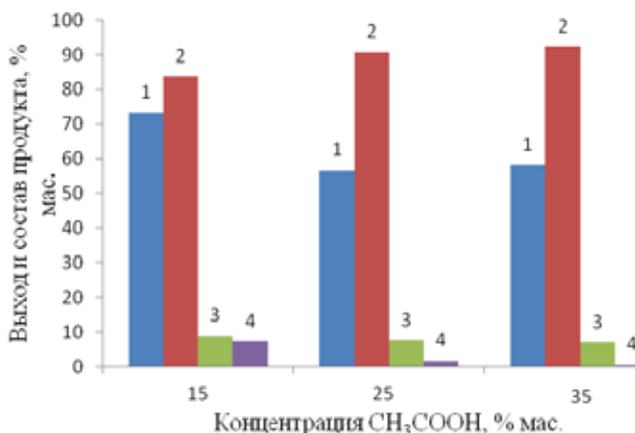


Рис. 2. Влияние концентрации уксусной кислоты на выход и состав целлюлозного продукта (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 5 % масс., ГМ 10, t – 4 ч): 1 – выход целлюлозного продукта; 2 – содержание целлюлозы; 3 – содержание гемицеллюлоз; 4 – содержание лигнина

Для определения основных кинетических параметров – констант скоростей реакции и энергии активации процесса – использовали изменение содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте.

Была изучена динамика изменения содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах, полученных каталитической делигнификацией древесины березы пероксидом водорода в интервале температур 70 – 100 °С (рис. 4).

Ранее было установлено, что процесс делигнификации древесины осины и пихты в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода, катализатор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» описывается уравнением реакции первого порядка [13, 16].

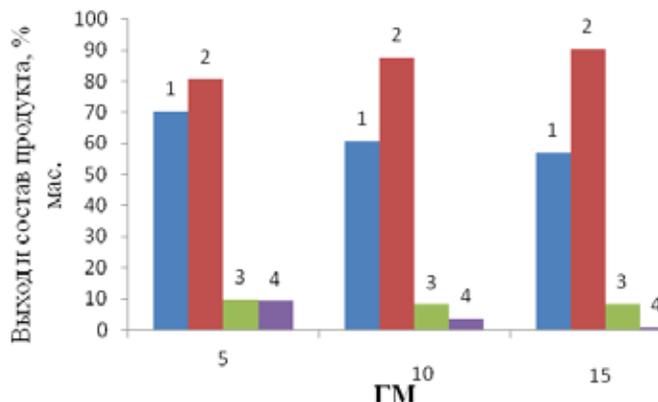


Рис. 3. Влияние гидромодуля процесса окислительной делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозного продукта ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  25 %,  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 5 %,  $t$  – 4 ч): 1 – выход целлюлозного продукта; 2 – содержание целлюлозы; 3 – содержание гемицеллюлоз; 4 – содержание лигнина

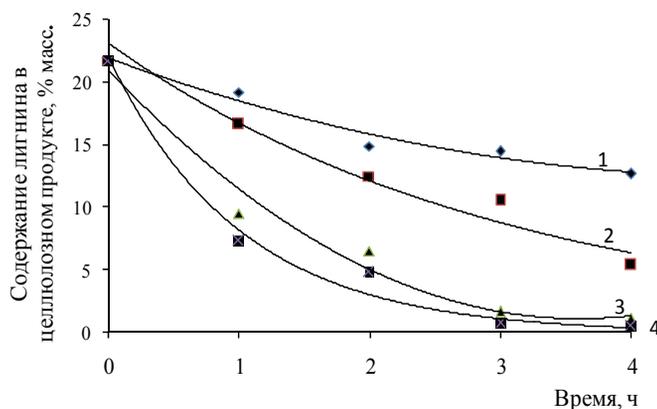


Рис. 4. Влияние продолжительности процесса окислительной каталитической делигнификации древесины березы на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте: 1 – 70 °С; 2 – 80 °С; 3 – 90 °С; 4 – 100 °С

Бликий к 1 коэффициент регрессии прямых, полученных при построении зависимость  $\ln C$  от времени (рис. 5), указывает на то, что процесс каталитической делигнификации древесины березы в указанных условиях также описывается уравнением первого порядка.

Таким образом, содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, полученном окислительной делигнификацией древесины березы пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты при атмосферном давлении, в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$  снижается с повышением концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и гидромодуля процесса делигнификации, одновременно наблюдается уменьшение выхода целлюлозного продукта.

В изученных условиях процесс делигнификации древесины березы в среде «пероксид водорода – вода – уксусная кислота – катализатор  $\text{TiO}_2$ » описывается уравнением первого порядка.

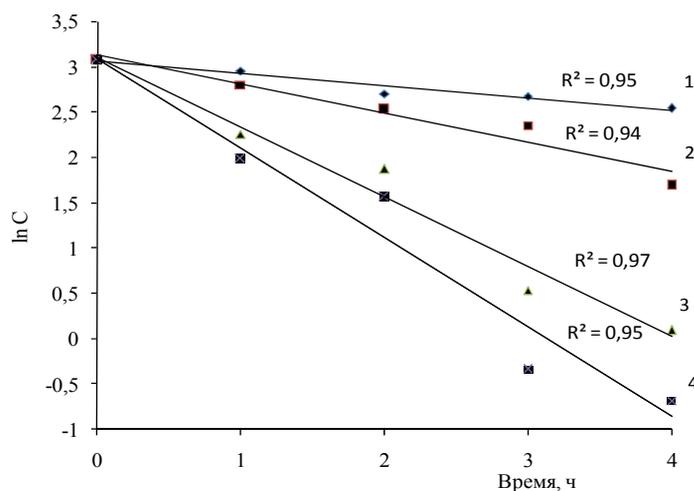


Рис. 5. Зависимость логарифма концентрации лигнина в целлюлозном продукте от продолжительности процесса окислительной каталитической делигнификации древесины березы: 1 – 70 °С; 2 – 80 °С; 3 – 90 °С; 4 – 100 °С

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № НК15-53-16015/15).

### Список литературы

1. Armindo R. Gaspar, Jose' A. F. Gamelas, Dmitry V. Evtugin, Carlos Pascoal Neto Alternatives for lignocellulosic pulp delignification using polyoxometalates and oxygen: a review // *Green Chem.* 2007. Vol. 9. P. 717–730.
2. 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.
3. Lucas M., Hanson S.K., Waqner G.L., Kimball D.B., Rector K.D. Evidence for room temperature delignification of wood using hydrogen peroxide and manganese acetate as a catalyst // *Bioresour Technology.* 2012. Vol. 119, P. 174-185.
4. Chen C.L., Capanema E.A., Gracz H.S. Comparative studies on the delignification of pine kraft-anthraquinone pulp with hydrogen peroxide by binucleus Mn(IV) complex catalysis // *Journal of Agricultural Food Chemistry.* 2003. Vol. 51 (21), P. 6223-32.
5. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (Обзор) // *Химия растительного сырья.* 2005. № 3. С. 61-73. [Pen R.Z., Karetnikova N.V. Catalytic delignification of wood by hydrogen peroxide and peroxyacids (Review). *Chemistry of plant raw materials* 2005. Vol. 3, P. 61-73. (in Russ.)].
6. 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.
7. Majid Montazer, Somaye Morshedi. Photo bleaching of wood using nanoTiO<sub>2</sub> under daylight irradiation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2014. Vol. 20, P. 83-90.

8. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Александрова Н.Б. Делигнификация древесины осины уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и гетерогенного катализатора  $TiO_2$  // *Химия растительного сырья* 2007. № 4, С. 21-24. [Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B. Delignification of aspen wood by acetic acid in the present hydrogen peroxide and heterogeneous catalyst  $TiO_2$ . *Chemistry of plant raw materials* 2007. Vol. 4, P. 21-24. (in Russ.)].
9. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. Catalytic properties of  $TiO_2$  in wood delignification by acetic acid – hydrogen peroxide mixture // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008. Vol. 94 (2), P. 311-317.
10. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. Influence of UV pretreatment on the abies wood catalytic delignification in the medium “acetic acid –hydrogen peroxide –  $TiO_2$  // *Reaction Kinetic and Catalysis Letters.* 2009. Vol. 97 (2), P. 295-300.
11. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Александрова Н.Б. Оптимизация процесса делигнификации древесины пихты уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и катализатора  $TiO_2$  // *Химическая технология* 2008. №7. С. 328-332. [Kuznetsov B.N., Danilov V.G., Kuznetsova S.A., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B. Optimization of fir wood delignification by acetic acid in the presence of hydrogen peroxide and catalyst  $TiO_2$ . *Chemical Technology* 2008. Vol. 7, P. 328-332. (in Russ.)].
12. Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Иванченко Н.М. Экологически безопасный процесс получения целлюлозы из древесины // *Журнал СФУ. Химия.* 2008. № 1. С. 80-87. [Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Ivanchenko N.M. Ecologically Friendly Process of Cellulose Obtaining from Birch Wood. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2008. Vol. 1(1), P.80-87. (in Russ.)].
13. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic study of aspen-wood sawdust delignification by  $H_2O_2$  with sulfuric acid catalyst under the mild conditions // *Reac Kinet Mech Cat.* 2013. Vol. 110. P. 271–280.
14. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса делигнификации древесины осины пероксидом водорода в присутствии сернокислотного катализатора // *Журнал СФУ. Химия.* 2013. № 1. С.76-84. [Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Yatsenkova O.V., Kuznetsov B.N. Optimization of Aspen Wood Delignification by  $H_2O_2$  with Sulfuric Acid Catalyst. // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2013. Vol. 6 (1), P.76-874 (in Russ.)].
15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 321 с. [Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. M.: Ecology, 1991. 321 pp. (in Russ.)].
16. Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Гарынцева Н.В, Иванченко Н.М. Делигнификация древесины пихты пероксидом водорода в мягких условиях в присутствии сернокислотного катализатора // *Журнал СФУ. Химия.* 2013. № 4. С. 361-371. [Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M. Abies Wood Delignification by Hydrogen Peroxide at Mild Conditions in the Presence of Sulfuric Acid Catalyst. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2013. Vol. 6 (4), P. 361-371 (in Russ.)].