

МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов\*

*В данной работе показаны новые методы получения микрокристаллической целлюлозы из отходов древесины березы окислительной каталитической делигнификацией березовых опилок экологически безопасным реагентом – пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты.*

**Введение**

Береза принадлежит к основным лесообразующим породам деревьев в России. Особенности химического состава древесины березы, связанные с высокой плотностью и наличием большого количества гемицеллюлоз, ограничивают ее использование в традиционных технологиях производства целлюлозы.

Технологии производства МКЦ из древесины основаны на использовании традиционных методов получения целлюлозы и последующих стадиях ее механического размола, кислотной или щелочной гидролизной обработки, фильтрации, промывки и сушки. Данные технологии многостадийны и энергоемки, а применение соединений серы, хлора и минеральных кислот в качестве реагентов делает производство экологически опасным.

Используемые нами методы каталитической органосольвентной делигнификации позволяют получить химически чистую целлюлозу из древесных отходов с очень низким содержанием остаточного лигнина, пригодную для получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ).

МКЦ находит широкое применение в виде биологически активных добавок, в качестве наполнителя и стабилизатора лекарственных препаратов, для концентрирования микробных суспензий, очистки и выделения целлюлозы. В косметической и парфюмерной промышленности она используется как добавка в крема и гели, в пищевой промышленности – для изготовления диетических продуктов со сниженной калорийностью, диспергирования мороженого, кремов, паст, соусов и майонезов. Особая область применения МКЦ – производство катализаторов и сорбентов, водно-латексных эмульсий и красок [ 1].

Целью настоящей работы являлась разработка новых методов получения МКЦ из древесины березы окислительной каталитической делигнификацией березовых опилок экологически безопасным реагентом – пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты.

Процессы делигнификации древесины экологически чистыми реагентами - молекулярным кислородом или пероксидом водорода - отличаются такими преимуществами, как отсутствие дурнопахнущих серосодержащих газовых выбросов, низкая токсичность сточных вод, повышенная белизна целлюлозы без использования стадии отбеливания вредными соединениями хлора [2,3].

Для интенсификации процессов сольволизной делигнификации предложено использовать различные катализаторы и окислительные реагенты (например, пероксид водорода). Изучено влияние условий проведения процесса делигнификации древесины осины и пихты уксусной кислотой в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и добавок H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в качестве катализатора [4,5]. Установлены следующие оптимальные условия делигнификации, позволяющие получить целлюлозный продукт с высоким содержанием целлюлозы: температура 120-130°C и продолжительность 2-3 часа. Показатели процесса делигнификации могут быть улучшены путем подбора оптимального соотношения уксусной кислоты и пероксида водорода, благоприятствующего образованию перуксусной кислоты, которая способствует глубокому окислению лигнина и повышает степень делигнификации древесины. Наиболее значительное промотирующее влияние добавок катализаторов (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) в процессе делигнификации древесины наблюдалось при высоком гидромодуле (20:1) с минимальными диффузионными ограничениями [6,7].

**Методика эксперимента**

В качестве исходного сырья использовали опилки древесины березы средней стволовой части (фракция 2 – 5 мм). Состав используемой древесины березы (в % от веса абсолютно сухой древесины): целлюлоза – 41,3; лигнин – 19,9; гемицеллюлозы – 30,3; экстрактивные вещества – 8,4. Опилки предварительно высушивали при температуре 105°C до достижения постоянного веса.

Для делигнификации древесины березы использовали растворы из уксусной кислоты с концентрацией 30% и пероксида водорода с концентрацией 35 % при различном мольном отношении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH. В качестве катализаторов применяли серную кислоту и суспензию TiO<sub>2</sub>. Процесс делигнификации проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 200 см<sup>3</sup> в интервале температур 120 – 140°C, при вариации гидромодуля от 7,5:1 до 15:1 и продолжительности процесса от 1 до 3 часов. Сольволизную обработку волокнистого

\* © С.А. Кузнецова, Красноярский государственный университет; В.Г. Данилов, Институт химии и химической технологии СО РАН, 2004.

продукта осуществляли смесью уксусной кислоты и пероксида водорода без катализатора по методике, аналогичной используемой при изучении процесса делигнификации древесины.

Анализ полученного волокнистого продукта на содержание целлюлозы и лигнина проводили по стандартным методикам. Содержание целлюлозы в древесине определяли методом Кюршнера, общее количество лигнина в древесине – серно-кислотным методом в модификации Комарова [8], среднюю степень полимеризации (СП) целлюлозы – по ГОСТ 9105-74 путем измерения вязкости разбавленных медно-аммиачных растворов целлюлозы.

Сведения о надмолекулярной структуре МКЦ получены методами рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4) и ИК-спектроскопии.

**Результаты и обсуждение**

С целью подбора оптимальных условий процесса окислительной делигнификации березовой древесины в водном растворе уксусной кислоты и пероксида водорода было изучено влияние добавок серно-кислотного катализатора, температуры, продолжительности и гидромодуля процесса, соотношения уксусной кислоты и пероксида водорода в реакционной смеси на выход целлюлозного продукта и содержание в нем целлюлозы и лигнина.

В табл. 1 представлены данные по влиянию температуры и продолжительности процесса делигнификации древесины березы на выход целлюлозного продукта и содержание в нем целлюлозы и лигнина.

Таблица 1

**Влияние температуры делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозного продукта (мольное отношение  $H_2O_2/CH_3COOH$  0,3, гидромодуль 15:1, содержание  $H_2SO_4$  2% от массы а.с.д.)**

Выход и состав волокнистого продукта	Условия делигнификации					
	120°C		130°C		140°C	
	2 ч	3 ч	2 ч	3 ч	2 ч	3 ч
Выход, % от массы а.с.д.	52,1	49,2	51,5	46,2	47,8	46,8
Состав, % от массы а.с. целлюлозного продукта:						
целлюлоза	73,8	80,2	77,5	81,3	83,9	88,2
лигнин	1,5	0,7	1,1	0,4	0,1	0

При температуре делигнификации 120°C, гидромодуле 15:1, продолжительности делигнификации 3 часа содержание целлюлозы в целлюлозном продукте составляет 80,2%, а остаточное содержание лигнина – 0,7 %, с увеличением температуры до 140°C содержание целлюлозы в целлюлозном продукте возрастает до 88,2%, а содержание лигнина снижается до 0, однако при таких условиях делигнификации снижается и выход целлюлозного продукта с 52,1% при 120 °С и продолжительности 2 часа до 46,8% при 140 °С и продолжительности процесса 3 часа.

Таким образом, оптимальная температура делигнификации древесины березы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода, обеспечивающая получение целлюлозного продукта с приемлемым выходом и с малым содержанием лигнина составляет 120-130°C.

Рассмотрим, какую роль играет использование катализаторов для данного процесса. При сольволизной делигнификации древесины пихты была подобрана оптимальная концентрация серно-кислотного катализатора 2% масс. и концентрация  $TiO_2$  0,5%, повышение концентрации  $TiO_2$  не влияло на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте [6]. Суспендированный в смеси  $H_2O_2/CH_3COOH$  катализатор  $TiO_2$  значительно снижает содержание остаточного лигнина в процессе делигнификации березовой древесины при температурах 120-130°C.

Как следует из представленных в табл. 2 данных, количество остаточного лигнина в древесине березы в процессе ее делигнификации в течение 3 часов снижается в присутствии серно-кислотного катализатора до 0,7 %, при содержании 80,2 % целлюлозы и 49, 2% целлюлозного продукта, в присутствии же катализатора  $TiO_2$  содержание остаточного лигнина уменьшилось до следовых концентраций (0,04%) при содержании 79,2% целлюлозы и 50,5% целлюлозного продукта. Преимуществами катализатора  $TiO_2$  по сравнению с  $H_2SO_4$  является его более высокая делигнифицирующая активность и отсутствие коррозионной активности и экологического ущерба при его применении.

Гидромодуль процесса - важный параметр, позволяющий регулировать как выход волокнистого продукта, так и содержание в нем целлюлозы и лигнина. На рис. 1 представлены данные по влиянию гидромодуля процесса делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозного продукта при температуре 120°C, аналогичные закономерности наблюдаются при делигнификации березовой древесины и при температуре 130°C.

Таблица 2

Влияние катализаторов на выход и состав целлюлозного продукта в процессе делигнификации (температура 120°C, мольное отношение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH составляет 0,3)\*

Параметры	КТ отсутствует		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2% от массы а.с.д.		TiO <sub>2</sub> , 0,5% от массы а.с.д.	
	Гидро модуль					
	10:1	15:1	10:1	15:1	10:1	15:1
Выход целлюлозного продукта, % вес. на а.с.д.	74,5	73,1	53,4	52,1/49,2	81,3/62,8	79,9/50,5
Состав продукта, % вес. на массу продукта:						
целлюлоза	52,2	53,5	73,4	73,8/80,2	49,4/66,9	50,8/79,2
лигнин	4,7	4,5	1,8	1,5/0,7	9,2/1,8	8,8/0,04

\* Продолжительность процесса без катализатора и в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляет 2 часа, а в присутствии TiO<sub>2</sub> - в числителе 2 часа, в знаменателе 3 часа.

При гидро модулях 10:1 и 15:1 образуется целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина. Уменьшение величины гидро модуля до 7,5:1 повышает как выход целлюлозного продукта до (55,4–62,7%), так и содержание в нем остаточного лигнина (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 [9], кроме того, диффузионные ограничения доставки окисляющего реагента в межклеточное пространство древесины замедляют процесс окисления лигнина.

Важную роль играет также подбор оптимального мольного отношения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH, от которого зависит концентрация образующихся гидропероксид-анионов (HOO<sup>-</sup>), которые способствуют интенсивной окислительной деструкции лигнина в кислой среде с одновременным окислением аморфной части целлюлозы [10]. Использование реакционной смеси с отношением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH, равным 0,1, не позволяет получить волокнистый продукт с низким содержанием лигнина при температуре 120°C и 130°C и продолжительности делигнификации два часа, поэтому было подобрано оптимальное мольное отношение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH равное 0,3–0,5 при тех же условиях делигнификации, позволяющее получить химически чистую целлюлозу.

Метод каталитической окислительной делигнификации в среде уксусной кислоты был использован в разработке процесса получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из березовых опилок. Разработанный процесс включает стадию получения целлюлозного продукта окислительной делигнификацией березовых опилок в уксусной кислоте, содержащей 0,5% вес. TiO<sub>2</sub> или 2% вес. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и стадию его сольволиза смесью CH<sub>3</sub>COOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с растворением аморфной части целлюлозы и получением химически чистой целлюлозы с высокой степенью кристалличности.

В табл. 3 показано влияние условий делигнификации древесных опилок березы на выход МКЦ и степень ее полимеризации.

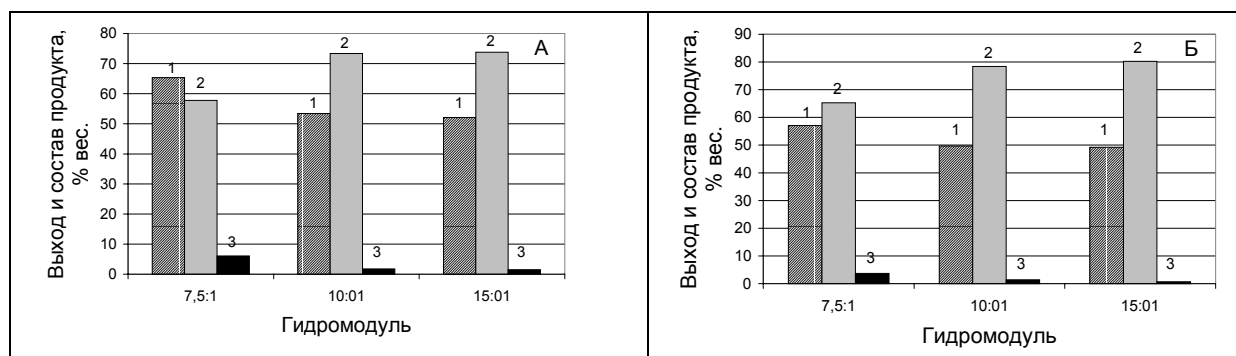
Таблица 3

Влияние параметров делигнификации березовых опилок и сольволиза целлюлозного продукта на выход МКЦ и степень ее полимеризации

Параметры						Выход МКЦ**	СП МКЦ
Стадия делигнификации			Стадия сольволиза				
Температура, °C	ГМ*	Продолжительность, ч	Температура, °C	ГМ	Продолжительность, ч		
120	15:1	2	120	10:1	1,5	73,1	188
120	15:1	3,0	120	10:1	1,5	67,4	146
130	10:1	3,0	120	15:1	2,0	70,4	150
130	12:1	3,0	120	15:1	2,0	69,7	177
130	12:1	2,0	130	15:1	2,0	64,4	125
130	15:1	2,0	120	15:1	1,0	73,4	226
130	15:1	2,0	120	15:1	2,0	68,4	167

\* Выход МКЦ на а.с. волокнистый продукт. \*\* Гидро модуль.

Дифрактограммы МКЦ, полученных из древесины березы (1), лиственницы (2), осины (3) и пихты (4), представлены на рисунке.



\* 1 – выход продукта, 2 – содержание целлюлозы, 3 – содержание лигнина

**Влияние гидромодуля на выход и состав целлюлозного продукта, полученного из березовой древесины при 120°С, отношении  $H_2O_2/CH_3COOH$  0,3, содержании  $H_2SO_4$  2% масс. и продолжительности делигнификации 2 ч (А) и 3 ч (Б).**

### Выводы

Получены сведения о влиянии условий каталитической делигнификации древесины березы в среде уксусная кислота : пероксид водорода (температура, продолжительность, состав реакционной среды, природа катализатора) на выход и состав целлюлозного продукта.

Установлено, что оптимальная температура делигнификации находится в интервале 120-130°С, где достигается достаточно высокий выход целлюлозного продукта (до 52,5% вес.) с низким содержанием остаточного лигнина (до 1,1% вес.). При более низких температурах значительно увеличивается содержание остаточного лигнина в волокнистом продукте, а при 140°С его выход снижается.

Катализаторы  $H_2SO_4$  и  $TiO_2$  интенсифицируют делигнификацию древесины березы, снижая содержание лигнина в целлюлозном продукте и продолжительность процесса. Максимальный выход продукта с минимальным содержанием лигнина получен при концентрации сернокислотного катализатора 2% вес. и катализатора  $TiO_2$  0,5% вес.

Оптимальное отношение  $H_2O_2/CH_3COOH$ , обеспечивающее при температурах 120-130°С достаточно высокий выход целлюлозного продукта при низком содержании остаточного лигнина, составляет 0,3.

Разработан новый органосольVENTный метод получения целлюлозы из древесных отходов (опилки), превосходящий традиционные технологии по показателям эффективности и экологической безопасности.

Данный метод эффективен для получения МКЦ из отходов березы. Его преимущество по сравнению с традиционными технологиями получения МКЦ из древесины обусловлено меньшим числом технологических стадий, более высоким качеством продукта и отсутствием таких экологически опасных реагентов, как соединения серы и хлора, минеральные кислоты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петропавловский Г.А. Микрокристаллическая целлюлоза/ Г.А. Петропавловский, Н.Е.Котельникова // Химия древесины. -1979. - № 6. - С. 3-21.
2. Кузнецова С.А. Разработка новых экологически безопасных процессов получения целлюлозы/ С.А. Кузнецова, В.Г.Данилов //Вест. Краснояр. ун-та.- 2003.- №2.- С.73-80.
3. Кузнецов Б.Н. Изучение органосольVENTной варки целлюлозы в присутствии различных катализаторов/ Б.Н.Кузнецов, А.А.Ефремов, С.А.Кузнецова, В.Г.Данилов, И.В.Кротова, Г.Г.Первышина // Химия растительного сырья.- 1999. - №2.- С.85-90.
4. Danilov V.G. Aspen and silver-fir wood delignification in the presence of hydrogen peroxide and catalysts/ V.G.Danilov, S.A.Kuznetsova, A.V.Kudryashov, O.V.Yatsenkova, T.G.Nikitina // Proc. Forth Int. Symp "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers".- 30 May - 3 June 2000. Krasnoyarsk. 2000.- P.185-194.
5. Kuznetsova S.A. Wood pulping in organic solvents in the presence of oxidizing reagents and catalysts/ S.A.Kuznetsova, V.G.Danilov, B.N.Kuznetsov // Proc. Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. – 3-6 Sept. 2000.- Bordeaux France .2000.- P.421-425.
6. Kuznetsova S.A. Environmentally Friendly Catalytic Production of Cellulose by Abies Wood Delignification in "Acetic Acid – Hydrogen Peroxide – Water" Media/ S.A.Kuznetsova, V.G.Danilov, B.N.Kuznetsov, O.V.Yatsenkova, N.B.Alexandrova, V.K.Shambasov, N.I.Pavlenko //Chemistry for Sustainable Development. 2003.-11.-P. 141-147
7. Kuznetsov B.N. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass/ B.N. Kuznetsov, S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, I.A. Kozlov, V.E. Taraban'ko, N.M. Ivanchenko, N.B. Alexandrova // Catalysis Today.- 2002.- 75.- P. 211-217.

8. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы/ А.В.Оболенская, В.П.Щеголев, А.Г.Аким, Э.Л.Аким, Н.Л.Коссович, И.З.Емельянова. - М.: Экология, 1991.- 319 с.
9. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров/ В.И.Азаров, А.В.Буров, А.В.Оболенская. – СПб, 1999. - 627 с.
10. Демин В.А. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами/ В.А.Демин, В.В.Шерешовец, Ю.Б.Монаков // Успехи химии.- 1999.-68.-11.- С. 1029-1050.

### MICROCRYSTALLINE CELLULOSE FROM BIRCH WOOD

**S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov**

*The paper concerns the environmentally benign method of microcrystalline cellulose production from birch sawdust over catalysts using sulfur-free reagents- acetic acid and hydrogen peroxide.*