

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ
В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
1. ОБРАБОТКА ЕЛОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

А.Д. Ивахнов*, К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец

Архангельский государственный технический университет, химико-технологический факультет, Архангельск, Россия

* fishim@agtu.ru / ivahnov-tema@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.08.2008 г.

Рассмотрены достоинства низкотемпературной окислительной делигнификации древесины. Приведены основные направления применения сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) в химической технологии древесины. Получены данные о влиянии давления на окисление древесного вещества пероксидом водорода в среде СК-СО₂. Показана перспективность применения пероксида водорода в сочетании с СК-СО₂ для проведения процесса делигнификации.

К л ю ч е в ы е с л о в а: делигнификация, сверхкритические флюиды, лигнин, пероксид водорода, окисление.

ВВЕДЕНИЕ

Отказ от экологически небезопасных соединений и технологий, наблюдаемый в производстве волокнистых полуфабрикатов растительного происхождения и соответствующий основным принципам «зеленой» химии [1], проявляется в замене традиционных делигнифицирующих агентов (хлор, диоксид хлора, серосодержащие соединения) на более экологичные (кислород, пероксид водорода, ферменты) и является актуальной задачей для целлюлозно-бумажной промышленности. Часто введение новых агентов способствует проведению процессов переработки растительной биомассы в более мягких, щадящих условиях [2].

Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины (НОДД) с применением в качестве окислительного агента пероксида водорода и перуксусной кислоты систематически исследовалась в СибГТУ [3–6] на протяжении минувшего десятилетия. Основными достоинствами НОДД следует признать: технологичность процесса, его селективность (сочетание глубокой делигнификации с высоким выходом массы), а также экологическую безопасность процесса в сравнении с реализуемыми на сегодняшний день в промышленности сульфитным и сульфатным способами получения волокнистых полуфабрикатов. Данное достоинство обусловлено отсутствием серосодержащих делигнифицирующих агентов на стадии варки, а на стадии отбелики снижается расход отбеливающих реагентов [3].

В качестве основных недостатков, присущих методу НОДД, на наш взгляд, можно отметить: трудность пропитки древесного сырья варочным раствором на основе H₂O₂ — H₂SO₄ — CH₃COOH — молибдат/ванадат (применение серной кис-

лоты несколько улучшает пропитку, но этого эффекта недостаточно), необходимость использования каталитических систем на основе пероксокомплексов переходных металлов, трудности регенерации делигнифицирующих агентов, относительно высокий расход пероксида водорода, который составляет от 0,72 [4] до 2,25 г/г абсолютно сухой древесины (а.с.д.) [7]. Окисленный в процессе НОДД лигнин слабо растворим в кислых растворах, что требует применения дополнительной стадии щелочения. Данное затруднение характерно для всех способов неглубокого окисления древесного вещества в кислой среде.

Сформулированная в [8, 9] концепция термодинамической неравновесности лигноуглеводной матрицы позволяет рассматривать сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) как инструмент для направленного изменения структуры и свойств биокompозита на наноуровне и как способ переработки растительного сырья. Быстрое развитие данного направления связано с исключительной экономической эффективностью и экологической чистотой, что соответствует требованиям, сформулированным в концепции «зеленой» химии.

Выбор соответствующего вещества, используемого в качестве растворителя в процессе сверхкритической флюидной экстракции, легко может обеспечить температурные режимы, удовлетворяющие требованию термической стабильности обрабатываемых материалов [10].

В качестве СКФ используется широкий спектр неорганических и органических соединений, таких как N_2O , NH_3 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , C_6H_6 , SF_6 . Однако наиболее популярным и широко используемым растворителем в сверхкритическом состоянии, на основе которого осуществлено более 80 % всех исследований в области сверхкритических флюидных технологий и процессов, является диоксид углерода [11]. Использование сверхкритического диоксида углерода (СК- CO_2) вместо органических растворителей повышает экологическую безопасность производств, а также степень чистоты получаемых продуктов, учитывая отсутствие в них следов достаточно токсичных органических растворителей и содержащихся в них примесей.

В настоящее время как в России, так и за рубежом внедрены СКФТ получения экстрактов низших растений, преимущественно лекарственных, как малотоннажных, фармацевтических и косметологических препаратов [12]. В процессах комплексной переработки древесного сырья применение сверхкритических сред до сих пор носит ограниченный характер. Так, в процессах химической переработки древесного сырья СК- CO_2 и другие СКФ среды используются, в основном, для предварительного обессмоливания сырья при производстве технической целлюлозы [13], выделения части сульфатного лигнина из черного щелока [14], удаления наполнителей при производстве вторичного волокна [15], переработке волокон на основе целлюлозы [16, 17], выделения лигноуглеводных комплексов хвойной древесины с использованием СК трет-бутилового спирта [18] и исследования процессов пиролиза в сверхкритических средах (СКС) [19]. В работе [20] приводятся данные об окислительной деструкции крафт-лигнина под действием пероксида водорода в среде СК- CO_2 и модифицированного СК- CO_2 . Показано влияние природы модификатора и условий окисления на формирование макромолекулярной структуры окисленного лигнина и его функционализацию. Предложенный процесс направлен на расширение областей применения крафт-лигнина.

В работе [21] нами была показана принципиальная возможность использования СК- CO_2 как растворителя в процессах делигнификации древесины. Отсут-

стве делигнифицирующей способности чистого СК-СО₂ вызвало необходимость введения модифицирующих добавок. В качестве таковых опробованы традиционные для химии лигнина растворители: этиловый и изопропиловый спирты, ацетон, диоксан, ДМСО и ДМФА. Наибольшая степень делигнификации наблюдалась в случае применения в качестве модификаторов изопропилового спирта (20 мл на 1 г а.с.д.) и ДМСО (50 мл на 1 г а.с.д.) и составляла 4 и 2 % соответственно. Сахарные редуцирующие вещества (РВ) в экстрактах обнаружены не были, что свидетельствует об устойчивости углеводного компонента лигноуглеводной матрицы в условиях обработок.

Отсутствие значительной активности нейтральных органических модификаторов вызвало необходимость введения активного окислительного делигнифицирующего агента — пероксида водорода.

Целью данной работы явилось изучение поведения лигноуглеводного нанокompозита в условиях низкотемпературной окислительной делигнификации в среде СК-СО₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись нефракционированные еловые опилки обесмоленные 96 %-м этиловым спиртом. Содержание лигнина — (29,2±0,1) %, сухость образца — (90,32±0,01) %, содержание целлюлозы по Кюшнеру и пентозанов — (45,3±0,2) % и (10,5±0,5) % соответственно.

Навеску проэкстрагированных этиловым спиртом опилок (7 г а.с.д.) помещали в автоклав объемом 70 мл (гидромодуль 10 — соотношение жидкого и твердого компонентов (обычно в тоннах на кубометр)), вводили 14 мл пергидроля (20 об. %; 5,07 г Н₂O₂; 0,72 г Н₂O₂ на 1 г а.с.д.). Заполняли автоклав СО₂ при давлении 74 атм. Прогрев автоклава осуществляли в течение 10 минут при 100 °С (в конце прогрева давление поднимали до 150, 200 или 250 атм), после чего автоклав термостатировался при рабочей температуре 120 минут.

После сброса давления массу вымывали минимальным количеством воды, вымывные воды отсасывали от древесного остатка (контроль промывки пробой с иодидкрахмальной бумагой) и в них определяли остаточное содержание пероксида водорода. Полученную массу обрабатывали 2 % раствором NaOH (0,5 л; 1,4 г NaOH/г исходной а.с.д.) на воронке Бюхнера в течение 30 минут, собирая фильтрат. В отработанном растворе NaOH определяли РВ. Массу после обработки щелочью промывали большим количеством воды до получения бесцветных и нейтральных промывных вод, после чего подвергали механическому фибриллированию на универсальном лабораторном роботе MPW-309 в течение 30 с.

В работе использована установка СКФ-400, изготовленная в Институте аналитического приборостроения (С.-Петербург, Россия).

Полученные полуфабрикаты характеризовали по следующим параметрам [22]: выход массы (%), остаточное содержание лигнина (ОЛГ, %), степень делигнификации (СД — количество удаленного лигнина, выраженное в процентах от его начального содержания, %), селективность процесса (Сл — расчетная величина, показывающая отношение выхода древесного остатка к его выходу в случае идеальной делигнификации, %), степень удаления углеводов (СУУ — расчетная величина, показывающая количество удаленных углеводов, выраженное в процентах от их первоначального содержания, %), число Каппа для полученной массы (Каппа — косвенная характеристика жесткости целлюлозы),

выход сахарных редуцирующих веществ (РВ) в пересчете на глюкозу, отнесенный к 1 г а.с.д., расход пероксида водорода (РП), выраженный в граммах и отнесенный к 1 г а.с.д.

Расчет оценочных параметров проводили по формулам:

$$\text{СД} = 100 - \frac{B \cdot C}{A},$$

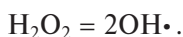
$$\text{Сл} = \frac{B}{100 - \frac{A \cdot \text{СД}}{100}} \cdot 100,$$

$$\text{СУУ} = 100 - \frac{(100 - C) \cdot B}{100 - A},$$

где A — исходное содержание лигнина в древесине, %; B — выход полуфабриката, %; C — содержание лигнина в полуфабрикате, %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окислительная деструкция лигнина под действием пероксида водорода может проходить как по радикальному, так и по ион-радикальному механизму [2, 23, 24]. Так, при повышенных температурах пероксид водорода способен диссоциировать:



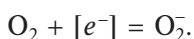
Образующиеся при этом гидроксильные радикалы способны отрывать атом водорода от фенольного гидроксила лигнина с образованием устойчивого фенольного радикала, стабилизированного резонансом. Дальнейшие превращения приводят к образованию хинонметидных интермедиатов, придающих древесному веществу интенсивную оранжевую окраску [2]. В условиях окисления возможно также прямое разложение пероксида водорода, наблюдаемое при рН меньше 6 [25]:



Обеспечение соответствующей кислотности среды происходит в результате взаимодействия СК-СО₂ с водой, окклюзированной в порах древесного вещества и/или образовавшейся в результате окисления лигнина [26]:



Образующаяся угольная кислота способствует осуществлению общего кислотного катализа при окислении лигнина. Кроме того, в среде апротонного растворителя, которым является и СК-СО₂, возможно образование мощного окислительного и нуклеофильного агента — пероксид-аниона [27]:



Данный анион, являясь сильным окислителем, характеризуется неустойчивостью в водной среде. Взаимодействие пероксид-аниона с водой приводит к образованию гидропероксид-ионов и других активных частиц. Гидропероксид-ион также образуется в процессе прямой диссоциации пероксида водорода.

Таким образом, роль СК-СО₂ сводится не только к импрегнационному воздействию на лигноуглеводную матрицу, проведение НОДД в среде апротонного

Окислительная делигнификация древесины в среде сверхкритического углекислого газа
1. Обработка еловой древесины с использованием пероксида водорода

растворителя — СК-СО₂ способствует образованию активных промежуточных частиц (пероксид и гидропероксид радикалов, пероксид-анионов и др.). Возможность реализации кислотного катализа также является положительным фактором окисления древесного вещества в среде СК-СО₂.

В результате окисления в среде СК-СО₂ древесный остаток приобретает насыщенный желтый цвет с заметным оранжевым оттенком, что вероятно вызвано образованием хинонметидных интермедиатов. Данный процесс косвенно подтверждает предложенную выше модель редокс-превращений лигнина. В процессе щелочения остаток заметно осветлялся, а щелок приобретал насыщенную желто-оранжевую окраску в результате растворения окисленного древесного вещества.

Данные проведения НОДД в СК-СО₂ при различных давлениях приведены в таблице. Оптимальным режимом обработок для получения полуфабриката (см. таблицу) следует признать обработку при давлении 200 атм. Увеличение давления вызывает увеличение выхода полуфабриката, что, на наш взгляд, объясняется механическим уплотнением древесного вещества под действием СК-СО₂ и, как следствие, ухудшением пропитки реакционной смесью. Это приводит к снижению концентрации активного делигнифицирующего агента в лигноуглеводной матрице и к повышению параметра ОЛГ. Предложенный режим также характеризуется наибольшими значениями степени делигнификации и наименьшей степенью удаления углеводов. По числу Каппа полученный полуфабрикат соответствует небелёной сульфатной технической целлюлозе. Известно, что число Каппа находится в прямой зависимости от содержания в волокне остаточного лигнина [28]. Эмпирическое отношение ОЛГ/Каппа для полученных полуфабрикатов составило 0,18 и оказалось близким по величине к подобному параметру для технической сульфатной небелёной целлюлозы, равному 0,17. Незначительное содержание РВ в водах щелочной обработки может быть объяснено отсутствием деструкции сахаров в процессе щелочения. Удаленные сахара, учитываемые параметром СУУ, вымываются в процессе первой промывки и не учитываются параметром РВ. Проведенная варка в оптимальных условиях при атмосферном давлении с заменой СК-СО₂ на воду не привела к заметной делигнификации древесного вещества, что подтверждает исключительную роль СК-СО₂ в реализуемом процессе.

Полуфабрикат, полученный в условиях оптимального процесса, был исследован на физико-механические показатели [29, 30]. Отливки плотностью 75 г/м² приготовлены на листоотливном аппарате ЛА-3 из массы, размолотой на центробежном размалывающем аппарате (ЦРА) до 60 °ШР (стандартная степень помола

Таблица

Результаты НОДД в СК-СО₂ *

Давление, атм	Выход, %	ОЛГ, %	СД, %	Каппа	СУУ, %	Сл, %	РВ, г/г а.с.д.	РП, г/г а.с.д.
150	52,0	7,4	86,9	42,0	31,9	69,8	0,035	0,48
200	54,0	6,9	87,3	44,7	28,8	72,7	0,037	0,48
250	55,8	11,5	78,1	67,5	30,2	72,3	0,019	0,36

* Средние результаты четырех параллельных экспериментов.

при изготовлении отливок волокнистых полуфабрикатов целлюлозы (шестьдесят градусов Шоппер — Риглера), характеризует скорость водоотдачи волокнистой массы на сетке бумагоделательной машины). При проведении размола была отмечена его легкость: при стандартной загрузке мельницы время размола составило 7 минут против 10 и 15 минут для легко размалываемых сульфитной и сульфатной технических целлюлоз, соответственно. Полученные образцы отличаются более высокой белизной по сравнению с хвойной сульфатной целлюлозой. Механические испытания отливок выполнены по общепринятым методикам [31].

Полученный образец имел следующие прочностные характеристики: разрывная длина 6,0 км, сопротивление раздиранию 0,37 Н, удлинение 1,4 %, сопротивление продавливанию 163,6 кПа и превосходил по своим физико-механическим свойствам полуфабрикат, полученный способом НОДД в работе [4], а также приближался к показателям лиственной нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показаны перспективы проведения низкотемпературной окислительной делигнификации древесины с применением пероксида водорода в среде сверхкритического углекислого газа. Полученные данные могут служить основанием для создания способа низкотемпературной делигнификации древесного сырья с применением СКФ технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лунин В.В.* «Зелёная» химия в России. М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 10.
2. *Никитин В.М.* Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная промышленность, 1981. С. 296.
3. *Пен Р.З., Суворова С.И., Леонова М.О.* Известия вузов. Лесной журнал. Архангельск, 1993. № 2. С. 57.
4. *Леонова М.О., Левина Л.Ф., Суворова С.И., Шапиро И.Л., Пен Р.З.* Известия вузов. Лесной журнал. Архангельск, 1994. № 3. С. 76.
5. *Суворова С.И., Леонова М.О., Шапиро И.Л., Пен Р.З.* Известия вузов. Лесной журнал. Архангельск, 1996. № 1—2. С. 22.
6. *Пен Р.З., Пен В.Р.* Теоретические основы делигнификации. Красноярск: Красноярский писатель, 2007. С. 348.
7. *Пен Р.З., Каретникова И.В.* Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 61.
8. *Боголицын К.Г.* СКФ-ТП. 2007. № 1. С. 16.
9. *Боголицын К.Г.* Материалы IV Международной научной конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Казань, 2007. С. 41.
10. *Bondioli P., Mariani C., Lanzani A., Fedeli E., Mossa A., Muller A.* JAOCS. 1995. Vol. 69. No. 5. P. 477.
11. *Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р.* I Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России». Ростов-на-Дону, 29 июня — 1 июля 2004. С. 85.
12. *Улесов А.* Вещества растительного происхождения в косметологии и современные способы их извлечения из натуральных объектов. Харьков: ГНЦЛС, 2001. С. 150.
13. Пат. США 4308200 (1981).
14. Пат. США 4493797 (1985).
15. Пат. США 5009746 (1991).
16. Пат. США 5512231 (1996).
17. Пат. США 5328934 (1994).
18. *Goto M., Smith J.M., McCoy B.J.* Ind. Eng. Chem. Res. 1990. Vol. 29. P. 282.
19. *Goto M., Hortacsu O., McCoy B.J.* Ind. Eng. Chem. Res. 1990. Vol. 29. P. 1091.

Окислительная делигнификация древесины в среде сверхкритического углекислого газа
1. Обработка еловой древесины с использованием пероксида водорода

20. Gaspar A.R., Saquing C.D., Soreano N.U., Lucia L.A., Argyropoulos D.S. 9th EWLP. Viena, 2006. P. 262.
 21. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Химия и технология растительных веществ: Тезисы докладов V Всероссийской научной конференции. Сыктывкар — Уфа, 2008. С. 35.
 22. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 320.
 23. Грушников О.П. Химия древесины. 1972. № 12. С. 3.
 24. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная промышленность, 1988. С. 512.
 25. Schiffrin D.J. The Royal Society of Chemistry. 1983. Vol. 8. P. 126.
 26. Никитин В.М. Лигнины. М.: Гослесбумиздат, 1961. С. 314.
 27. Sugimoto H., Matsumoto S., Sawyer D.T. Environ. Sci. Technol. 1988. Vol. 22. No. 10. P. 1182.
 28. Непенин Н.И. Технология целлюлозы. Т. 2. М.: Экология, 1994. С. 590.
 29. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы кондиционирования образцов. ГОСТ 13523-78.
 30. Целлюлоза. Методы подготовки проб к физико-механическим испытаниям. ГОСТ 14363.4-89.
 31. Лабораторный практикум по технологии бумаги и картона / Под ред. В.И. Комарова, А.С. Смолина. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2006. С. 203.
-
-

**OXIDATIVE DELIGNIFICATION OF WOOD
IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**

1. TREATMENT OF SPRUCE WOOD WITH HYDROGEN PEROXIDE

A. D. Ivahnov, K. G. Bogolitsyn, T. E. Skrebets

Arkhangelsk State Technical University, Faculty of Chemical Technology, Arkhangelsk, Russia

Advantages of the low-temperature wood oxidative delignification are reviewed. Main applications of the supercritical CO₂ to the wood chemical technology are listed. Data on the influence of the pressure upon the oxidation of the wood substance by hydrogen peroxide in the supercritical carbon dioxide medium is obtained. Prospects of the application of hydrogen peroxide jointly with the supercritical CO₂ to wood delignification process are revealed.

Key words: delignification, supercritical fluids, lignin, hydrogen peroxide, oxidation.
