



УДК 676.023.11:544.478

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПОЛУФАБРИКАТА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

© *Т.В. Торцева, канд. хим. наук, доц.*

Н.Р. Попова, канд. хим. наук, проф.

К.Г. Боголицын, д-р хим. наук, проф.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 17, наб. Северной Двины, г. Архангельск, Россия, 163002

E-mail tph.agtu@mail.ru

Исследована каталитическая делигнификация лиственного и хвойного целлюлозного волокна, которую осуществляли в две стадии. На первой стадии проводили каталитическую окислительную делигнификацию целлюлозного полуфабриката молекулярным кислородом в присутствии полиоксометаллатов (ванадомолибдофосфата натрия, марганецсодержащего ванадомолиб-дофосфата натрия), на второй стадии, с целью повышения эффективности процесса и удаления окисленного лигнина с поверхности целлюлозного волокна, – щелочную обработку. Изучено влияние природы и концентрации катализатора, температуры и pH среды на изменение таких параметров, как число Каппа, белизна, вязкость и степень полимеризации.

Установлено, что процесс делигнификации целлюлозного волокна интенсифицируется в присутствии полиоксометаллатов, при этом последний является более селективным катализатором. Наибольшее изменение числа Каппа отмечено при концентрации катализатора 2,0 ммоль/л, что составляет 20 % от массы абс. сухой целлюлозы, дальнейшее увеличение концентрации практически не оказывает существенного влияния на процесс. pH среды в интервале от 2 до 4 незначительно сказывается на каталитической делигнификации как лиственной, так и хвойной целлюлозы. Повышение температуры и введение дополнительной стадии щелочения позволяют значительно повысить эффективность процесса.

Ключевые слова: каталитическая делигнификация, целлюлоза, каталитическое окисление, кислород, полиоксометаллаты.

В соответствии с перечнем приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ и основными принципами «зеленой» химии большинство научных исследований в последние десятилетия направлены на создание экологически безопасных способов комплексной переработки растительного сырья. Одним из этих направлений является каталитическое окисление лигносодержащих материалов в присутствии полиоксометаллатов. Инте-

рес к этим веществам был обусловлен поиском биомиметических каталитических систем, моделирующих действие ферментов. Полиоксометаллаты проявляют свое воздействие за счет значительного количества активных центров в виде металлов, способных изменять свою степень окисления, и являются бифункциональными системами, катализирующими как кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные взаимодействия [9].

Ранее нами проведены комплексные физико-химические исследования процессов каталитического окисления модельных соединений структурного звена лигнина [6] и лигнинных веществ [7] растворенным молекулярным кислородом в кислой среде с использованием в качестве катализаторов полиоксометаллатов. С этой целью были синтезированы катализаторы (ванадомолибдофосфат натрия – НРА-5, марганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия – НРА-5-Mn), исследовано влияние природы окисляемых веществ, природы и концентрации катализатора, рН раствора, температуры и продолжительности обработки на процесс окисления. Разработана кинетическая модель процесса окисления, установлен циклический механизм действия катализаторов и определены оптимальные условия проведения процессов.

Простой механический перенос результатов, полученных при изучении модельных соединений лигнина и выделенных препаратов лигнина (как технических, так и нативных), на процессы делигнификации целлюлозного волокна всегда сопряжен со значительными допущениями, связанными с особенностями его состава и структуры. С позиций физической химии полимеров целлюлозный полуфабрикат является трехкомпонентной системой. Термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы при этом играют роль совместителей за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином. Процесс делигнификации целлюлозного волокна представляет собой окислительную деструкцию лигнинной составляющей без значительного разрушения углеводов, сопровождающуюся разрушением лигноуглеводной сетки. При этом удаление окисленного лигнина с поверхности целлюлозных фибрилл осложняется тем, что лигнин гидрофобен, поэтому он практически не переходит в раствор. Повышению растворимости лигнина способствует введение стадии щелочной промывки после стадии окислительной делигнификации [1, 5].

Целью данной работы являлось исследование двухступенчатой модификации целлюлозного полуфабриката, включающей в себя каталитическую делигнификацию молекулярным кислородом и последующую щелочную обработку.

Методическая часть

В качестве объектов исследования в данной работе использованы хвойная товарная сульфатная целлюлоза Соломбальского целлюлозно-бумаж-

Таблица 1

Характеристика исходных видов целлюлозы

Показатель	Значение показателя для целлюлозы	
	хвойной	лиственной
Число Каппа, ед.	42,0±0,5	15,1±0,1
Зольность, %	1,68±0,03	1,54±0,01
Белизна, %	22,9±0,5	52,1±0,3
Вязкость, мл/г	1060±50	990±20
Степень полимеризации	3400±100	3200±100
Пентозаны, %	4,3±0,1	3,4±0,1

ного комбината и лиственная сульфатная целлюлоза Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (табл. 1).

Модификацию целлюлозы проводили по двухстадийному процессу. На *первой стадии* (O_2) осуществляли каталитическую окислительную делигнификацию целлюлозного полуфабриката молекулярным кислородом, который непрерывно продували через реакционную смесь со скоростью 6,5 дм³/ч. В качестве катализаторов использовали НРА-5 и НРА-5-Мп, синтезированные по методике, изложенной в работе [8]. Исследовано влияние природы катализатора, температуры и рН среды на интенсивность делигнификации. Большинство экспериментов проводили при следующих условиях: концентрация целлюлозы – 1,5 масс.%, концентрация катализатора – 2,0 ммоль/л, рН 3, температура – 90 °С, продолжительность процесса – 2 ч (табл. 2).

На *второй стадии* (Е) в целях повышения эффективности процесса и удаления окисленного лигнина с поверхности целлюлозного волокна проводили щелочную обработку при следующих условиях: концентрация целлюлозного волокна – 3,0 масс.%, концентрация NaOH – 1 масс.%, температура – 90 °С, продолжительность – 2 ч (табл. 2).

По окончании процесса целлюлозу отделяли от раствора на воронке Бюхнера, промывали до нейтральной реакции и высушивали до воздушно-сухого состояния. За процессом делигнификации наблюдали по изменению числа Каппа, белизны и вязкости, которые определяли согласно [2–4].

Экспериментальная часть

В целях установления каталитической активности полиоксометаллатов в процессах делигнификации и изучения влияния природы катализатора были проведены эксперименты с использованием в качестве катализаторов НРА-5 и НРА-5-Мп (табл. 2). На основании полученных данных установлено более значительное снижение числа Каппа у образцов целлюлозы, обработанных в присутствии НРА-5-Мп. Большая каталитическая активность этого полиоксометаллата в процессе окисления модельных соединений лигнина и лигнинных веществ была уже установлена нами ранее и обусловлена тем, что введение в структуру полиоксометаллата ионов марганца приводит к повышению его окислительно-восстановительного потенциала, что отражается на увеличении

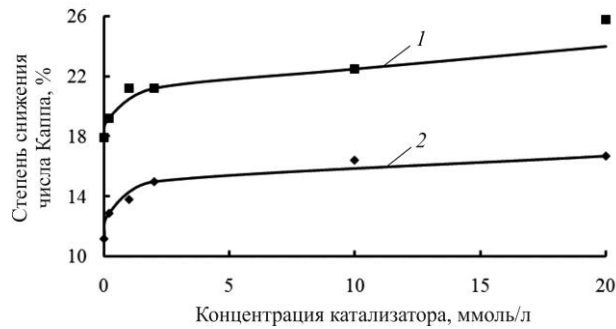
Таблица 2

Изменение свойств лиственной и хвойной целлюлозы в процессе модификации

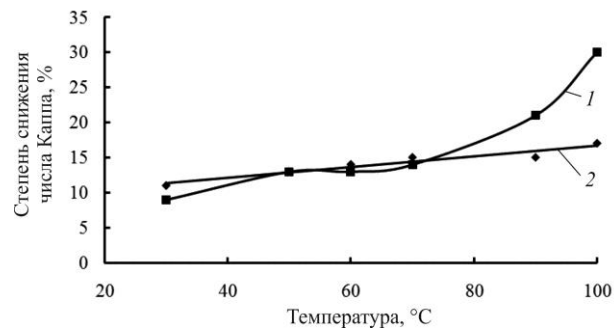
Способ обработки целлюлозы (стадия)	Показатель	Значение показателя для целлюлозы, обработанной		
		в отсутствии катализатора	в присутствии	
			НРА-5	НРА-5-Mn
<i>Лиственная целлюлоза</i>				
O ₂ (первая стадия)	Число Каппа, ед.	12,4±0,2	12,3±0,1	11,9±0,1
	Степень снижения числа Каппа, %	17,9±1,3	18,5±0,6	21,2±0,6
	Белизна, %	55,6±0,1	51,0±0,1	54,7±0,2
	Вязкость, мл/г	950±20	890±20	910±20
	Степень полимеризации	3000±100	2800±100	2900±100
	Зольность, %	0,61±0,09	0,30±0,05	0,37±0,03
E (вторая стадия)	Число Каппа, ед.	9,6±0,1	8,8±0,3	7,8±0,0
	Степень снижения числа Каппа, %	36	42	48
	Белизна, %	56,1±0,1	52,2±0,2	55,3±0,1
<i>Хвойная целлюлоза</i>				
O ₂ (первая стадия)	Число Каппа, ед.	37,3±0,4	33,1±0,2	32,7±0,2
	Степень снижения числа Каппа, %	11,2±1,0	21,2±0,5	22,1±0,5
	Белизна, %	23,0±0,4	22,3±0,1	24,1±0,5
	Вязкость, мл/г	1020±50	930±20	980±20
	Степень полимеризации	3200±100	2900±100	3100±100
	Зольность, %	0,99±0,02	0,41±0,04	0,45±0,01
E (вторая стадия)	Число Каппа, ед.	33,3±0,2	28,2±0,3	27,9±0,4
	Степень снижения числа Каппа, %	21	33	34
	Белизна, %	24,9±0,1	24,2±0,1	23,7±0,2

окислительной способности катализатора [7]. Уменьшение вязкости целлюлозы наблюдается как в случае ее обработки в присутствии катализатора, так и в его отсутствии. Для лиственной целлюлозы в присутствии НРА-5 вязкость снижается на 10, для хвойной – на 13% по сравнению с исходной целлюлозой. В присутствии НРА-5-Mn снижение вязкости происходит на 8 % как для лиственной, так и хвойной целлюлозы. Белизна изменяется незначительно по сравнению с исходной целлюлозой. По-видимому, проведение процесса в данных условиях связано с глубоким окислением остаточного лигнина и образованием аукохромных групп, усиливающих действие хромофорных структур, снижающих белизну, что и отражается, с одной стороны, на снижении числа Каппа, с другой – на некотором снижении степени белизны.

Для изучения влияния концентрации катализатора на процесс каталитической делигнификации были проведены эксперименты с варьированием концентрации наиболее эффективного катализатора НРА-5-Mn в интервале



а



б

Изменение степени снижения числа Каппа лиственной (1) и хвойной (2) целлюлозы после обработки кислородом при варьировании концентрации катализатора НРА-5-Mn (*а*: концентрация целлюлозного волокна 1,5 масс. %, рН 3; температура – 90 °C; продолжительность 2 ч) и температуры (*б*: концентрация целлюлозного волокна – 1,5 масс. %; концентрация НРА-5-Mn – 2,0 ммоль/л; рН 3; продолжительность – 2 ч)

0...20 ммоль/л (см. рисунок *а*). Наибольшее изменение числа Каппа наблюдается при концентрации катализатора 2,0 ммоль/л, что составляет 20 % от массы абс. сухой целлюлозы, дальнейшее увеличение концентрации практически не оказывает существенного влияния на процесс.

В ходе исследований влияния температуры на процесс делигнификации установлено, что процесс в значительной степени интенсифицируется при повышении температуры до 90...100 °C (рисунок *б*).

Ранее нами было показано [6, 7], что при проведении процесса каталитического окисления модельных соединений лигнина и лигнинных веществ оптимальным значением является рН 3, что обусловлено активацией

Таблица 3

Изменение степени снижения числа Каппа в процессе кислородной обработки при варьировании pH среды

Целлюлоза	Степень снижения числа Каппа, %		
	pH 2	pH 3	pH 4
Лиственная	19/16	21/17	23/19
Хвойная	12/11	13/12	14/13

Примечания. 1. Концентрация целлюлозного волокна – 1,5 масс. %; концентрация НРА-5-Mn – 2,0 ммоль/л; температура – 90 °С; продолжительность – 2 ч. 2. Числитель – в присутствии катализатора, знаменатель – без него.

окисляемых веществ при действии ионов H^+ и образованием активной к реокислению формой катализатора. Для изучения влияния pH среды на процесс каталитической делигнификации были проведены эксперименты с варьированием pH от 2 до 4. На основании полученных данных (табл. 3) установлено, что pH среды незначительно влияет на процесс каталитической делигнификации как лиственной, так и хвойной целлюлозы.

На основании данных, полученных при изучении эффективности процесса делигнификации, установлено значительное снижение числа Каппа после введения стадии щелочения (см. табл. 2). В случае отбелки лиственной целлюлозы процесс делигнификации с применением катализаторов НРА-5 и НРА-5-Mn и последующим щелочением осуществляется на 24 и 27 % полнее по сравнению с целлюлозой, обработанной без применения этой стадии. Для хвойной целлюлозы после делигнификации в присутствии как НРА-5, так и НРА-5-Mn, с последующим щелочением процесс осуществляется на 12 % интенсивнее. На изменение параметра белизны введение стадии щелочения влияет незначительно.

Таким образом, установлено, что процесс делигнификации целлюлозного волокна в кислой среде интенсифицируется в присутствии полиоксометаллатов НРА-5 и НРА-5-Mn, при этом НРА-5-Mn является более эффективным катализатором. Увеличение температуры и введение дополнительной стадии щелочения позволяют значительно повысить эффективность процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г. Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Боголицына и В.В. Лунина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
2. ГОСТ 10070–74. Целлюлоза и полуцеллюлоза. Метод определения степени делигнификации. М.: Изд-во стандартов, 1980. 16 с.
3. ГОСТ 25438–82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. М.: Изд-во стандартов, 1982. 22 с.
4. ГОСТ 30437–96. Целлюлоза. Метод определения белизны. М.: Изд-во стандартов, 2001. 10 с.

5. *Гравитис Я.А., Озоль-Калнин В.Г., Эриньш П.П.* Микрогетерогенность лигноуглеводной матрицы древесины и ее влияние на кинетику химических реакций // Субмикроскопическое строение древесины и его роль в процессах делигнификации: тез. докл. всесоюз. семинара. Рига, 1979. С. 34–38.

6. *Поварницына Т.В., Попова Н.Р., Боголицын К.Г., Белоглазова А.Л., Пряхин А.Н., Лунин В.В.* Каталитическое окисление феруловой кислоты с использованием в качестве катализаторов полиоксометаллатов // Журн. физ. химии. 2010. № 12. С. 2245–2249.

7. *Торцева Т.В., Попова Н.Р., Боголицын К.Г., Малков А.В.* Каталитическое окисление диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина растворенным молекулярным кислородом // Лесн. журн. 2012. № 3. С.115–121. (Изв. высш. учеб. заведений).

8. *Evtuguin D.V., Pascoal Neto C., Rocha J., Pedrosa J.D.de Jesus* Oxidative delignification in the presence of molybdovanadophosphate heteropolyanions: mechanism and kinetic studies // *Applied Catalysis A: General*. 1998. 167. P. 123–139.

9. *Weinstock I.A., Atalla R.H., Reiner R.S., Moen M.A., Hammel K.E., Houtman C.J., Hill C.G.* A new environmentally benign technology and approach to bleaching kraft pulp. Polyoxometalates for selective delignification and waste mineralization // *New J. Chem.* 1996. 20. P. 269–275.

Поступила 03.10.13

Catalytic Delignification of Cellulose Half-Stuff by Molecular Oxygen Using Polyoxometalates as a Catalysts

T.V.Tortseva, Candidate of Chemistry, Associate Professor

N.R.Popova, Candidate of Chemistry, Professor

K.G.Bogolitsy, Doctor of Chemistry, Professor

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russia
E-mail: tph.agtu@mail.ru

The two stages catalytic delignification of hardwood and softwood cellulose fiber were researched. The first step was catalytic oxidative delignification of cellulose half-stuff by molecular oxygen with polyoxometalates (molybdovanadophosphate polyoxoanion and Mn-assisted molybdovanadophosphate polyoxoanion). On the second step alkali treatment was carried out to improve of process efficiency and removal of lignin from the oxidized cellulose fiber surface. Influence of the nature and concentration of catalyst, temperature and pH on parameters such as the Kappa number, the whiteness, the viscosity and the degree of polymerization was studied.

It was found out that the delignification of cellulosic fibers is intensified with the polyoxometalates HPA -5 and HPA -5-Mn. The HPA -5-Mn catalyst is more selective than HPA -5. The most changing of the Kappa number is observed at the concentration of catalyst 2.0 mmol / l, that is 20% of the weight of absolutely dry pulp. Further increasing the concentration doesn't have significantly influence on the process. pH ranging from 2 to 4 has little effect on the catalytic delignification process as hardwood and softwood pulps. The

effectiveness of the process may be significantly increased by the raising temperature and introduction of additional alkali extraction stage.

Keywords: catalytic delignification, cellulose, catalytic oxidation, oxygen, polyoxometalates.

REFERENCES

1. Bogolitsyn K.G. *Fizicheskaya khimiya lignina* [Physical Chemistry of Lignin]. Moscow, 2010. 492p.
2. *GOST 10070-74. Tsellyuloza i polutsellyuloza. Metod opredeleniya stepeni delignifikatsii* [State Standard 10070–74. Cellulose and Semichemical Pulp: Method of Determination of Delignification Degree]. Moscow, 1980. 16 p.
3. *GOST 25438-82. Tsellyuloza dlya khimicheskoy pererabotki. Metody opredeleniya kharakteristicheskoy vyazkosti* [State Standard 25438-82. Cellulose for Chemical Processing. Methods of Determination of Characteristic Viscosity]. Moscow, 1982. 22 p.
4. *GOST 30437-96. Tsellyuloza. Metod opredeleniya belizny* [State Standard 30437–96. Cellulose: Method of Whiteness Determination]. Moscow, 2001. 10 p.
5. Gravitis Ya.A., Ozol'-Kalnin V.G., Erin'sh P.P. Mikroheterogenost' lignouglevodnoy matritsy drevesiny i ee vliyanie na kinetiku khimicheskikh reaktsiy [Microheterogeneity Lignocarbhydrate Matrix of Wood and its Effect on the Kinetics of Chemical Reactions]. *Submikroskopicheskoe stroenie drevesiny i ego rol' v protsessakh delignifikatsii: tez.dokl. vsesoyuz. Seminara* [Sub-microscopic structure of wood and its role in the delignification: Proc. Seminar]. Riga, 1979. pp.34–38.
6. Povarnitsyna T.V., Popova N.R., Bogolitsyn K.G., Beloglazova A.L., Pryakhin A.N., Lunin V.V. Kataliticheskoe okislenie ferulovoy kisloty s ispol'zovaniem v kachestve katalizatorov polioksometallatov [Catalytic Oxidation of the Ferulic Acid with the Use of Polyoxometalates as Catalysts]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2010, no. 12, pp. 2245–2249.
7. Tortseva T.V., Popova N.R., Bogolitsyn K.G., Malkov A.V. Kataliticheskoe okislenie dioksanlignina i tekhnicheskogo sul'fatnogo lignina rastvorennym molekulyarnym kislorodom [Catalytic Oxidation of Dioxanlignin and Technical Sulfate Lignin by the Dissolved Molecular Oxygen]. *Lesnoy zhurnal*, 2012, no. 3, pp. 115–121.
8. Evtuguin D.V., Pascoal Neto C., Rocha J., Pedrosa J.D. de Jesus Oxidative delignification in the presence of molybdovanadophosphate heteropolyanions: mechanism and kinetic studies. *Applied Catalysis A: General*. 1998, pp.123–139.
9. Weinstock I.A., Atalla R.H., Reiner R.S., Moen M.A., Hammel K.E., Houtman C.J., Hill C.G. A new environmentally benign technology and approach to bleaching kraft pulp. Polyoxometalates for selective delignification and waste mineralization. *New J. Chem.* 1996, pp. 269–275.