

**Удортина Елена Васильевна**

**ВЛИЯНИЕ СОЛЬВОЛИЗА НА ПРОЦЕССЫ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ  
СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки  
биомассы дерева; химия древесины

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Архангельск - 2003

Работа выполнена в Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской Академии Наук

Научный руководитель доктор химических наук,  
Демин В.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
Айзенштадт А.М.

кандидат химических наук,  
Бровко О.С.

Ведущая организация: Институт органической химии  
Уфимского научного центра РАН

Защита диссертации состоится “18” июня 2003 года в 13 часов на заседании диссертационного совета Д.212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17. Тел. (8-8182) 41-89-48.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Архангельского государственного технического университета

Автореферат разослан “\_\_\_\_\_” мая 2003 г.

Отзывы на автореферат, заверенные подписями и печатью учреждения, в двух экземплярах просим направлять по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, АГТУ, диссертационный совет Д.212.008.02.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Скребец Т. Э.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Создание и развитие научных основ окислительных и органосольвентных способов делигнификации является одним из приоритетных направлений химии и химической технологии древесины. Органосольвентные способы варки с использованием низших спиртов и карбоновых кислот привлекают большое внимание исследователей и начинают внедряться в промышленную практику, способствуя улучшению экологических характеристик производства и снижению потребления воды. Однако, еще недостаточно изучены возможности использования этих процессов при отбелке целлюлозы, органосольвентные и сольволитические превращения остаточного лигнина, кинетика процессов делигнификации сульфатной целлюлозы, принципы подбора стадий обработок при использовании в процессах органических растворителей, их сочетаний со стадиями обработок пероксидом водорода, диоксидом хлора и др.

Внедрение экологически чистых ECF- и TCF-технологий отбелки приводит, как правило, либо к увеличению числа стадий отбелки, либо к снижению селективности отдельных стадий воздействия на лигнин: кислород, озон или пероксид водорода обычно значительно уступают по селективности диоксиду хлора, гипохлориту, хлору. Для повышения селективности делигнификации целлюлозы пероксидреагентами и кислородом предложены различные методы. Наиболее эффективными являются т. н. активирующие обработки, сочетающие делигнифицирующее (целлюлозу) воздействие с активирующим по отношению к лигнину, остающемуся в целлюлозе. Разработка методов кислотно-каталитической активации лигнина в процессах отбелки технических целлюлоз пероксидреагентами позволяет рассчитывать, что воздействия различными реагентами в присутствии органических растворителей могут интенсифицировать процессы отбелки сульфатной целлюлозы, что, в перспективе, поможет разрешить не только экологические, но и технические проблемы получения бленной целлюлозы по ECF- и TCF-технологиям. На основании изложенного выше тема исследования представляется весьма актуальной. Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии Коми НЦ УрО РАН по теме “Исследование окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины при отбелке и получении биологически активных моно- и олигомерных продуктов” (№ ГР 01.960.010007).

**Цель работы.** Изучение кинетики и избирательности процессов сольволитической делигнификации сульфатной целлюлозы, исследование методов активации остаточного лигнина к окислению пероксидом водорода при отбелке сульфатной целлюлозы.

В соответствии с поставленной целью в данной работе определены следующие **задачи исследования:**

- исследовать кинетику процесса делигнификации сульфатной целлюлозы в водных растворах диоксана и этанола в присутствии катализатора - HCl;
- исследовать кинетику процесса деструкции лиственной сульфатной целлюлозы в водно-диоксановой среде;
- оценить избирательность процесса сольволитической делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы в растворе водного диоксана;
- изучить влияние сольволитической обработки сульфатной целлюлозы в присутствии кислотного катализатора (HCl) в воде, этаноле, диоксане на реакционную способность остаточного лигнина при отбелке целлюлозы пероксидом водорода;

- изучить химические и структурные изменения целлюлозы при сольволизе, установить области применения продуктов в технологии целлюлозных материалов.

**Научная новизна.** Впервые систематически исследована кинетика процесса сольволитической делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы в водных растворах диоксана и этанола; изучена кинетика деструкции целлюлозы и избирательность ее делигнификации; впервые определены параметры полихронной кинетики для процесса делигнификации сульфатной целлюлозы в среде водного диоксана, определены константы скоростей реакций  $k_{\min}^*$ ,  $k_{\max}$  и распределение макромолекул лигнина по энергии активации;

установлено, что обработка лиственной сульфатной целлюлозы в растворе состава “диоксан–вода–HCl” приводит к глубокой деструкции целлюлозы, а обработка в растворе состава “этанол–вода–HCl” - к незначительной;

показано, что сольволитические обработки сульфатной целлюлозы вызывают ее делигнификацию, при этом в этанольной среде глубина делигнификации составляет 19-30%, в среде диоксана – 29-80%; сольволитические обработки приводят к активации остаточного лигнина сульфатной целлюлозы, проявляющейся в углублении ее последующей делигнификации гидропероксид-анионами ( $\text{HOO}^-$ );

путем сольволитической обработки исходной и мерсеризированной лиственной сульфатной целлюлозы в водно-диоксановой среде с HCl и последующей обработки пероксидом водорода в одну стадию получена порошковая целлюлоза белизной 69-83% с СП от 70 до 230; методом ИК-спектроскопии показано, что при деструкции целлюлоза сохраняет свою структурную модификацию;

показано, что после обработки в водно-этанольной среде и отбели пероксидом водорода в одну стадию белизна целлюлозы достигает 68-72% при СП 1200-950 соответственно; в случае кислотно-каталитической активации в водной среде и отбели – белизна целлюлозы достигает 76% при СП 800-1200.

**Практическая ценность работы.** Предложены способы применения водно-органических сред для получения целлюлозных порошковых материалов (включая микрокристаллическую целлюлозу) и для выработки целлюлозы для бумаги. Получен патент РФ на способ отбели целлюлозы.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены на II всероссийском совещании “Лесохимия и органический синтез” (Сыктывкар, 1996), V Европейском совещании по лигноцеллюлозным материалам EWLP-98 (Авейру, Португалия), международной научно-практической конференции “НТП в лесном комплексе” (Сыктывкар, 2000), II республиканской научно-практической конференции “Интеграция высшего образования и фундаментальной науки в республике Коми” (Сыктывкар, 2001); XXI всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., 2003).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей, тезисы 6 докладов, получен 1 патент РФ.

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 38 таблиц и 44 рисунка, состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, выводов. Список цитируемой литературы содержит 121 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Кинетика процессов делигнификации и деструкции сульфатной целлюлозы в водно-диоксановой среде

Обработка изолированного лигнина Бьеркмана в растворе “диоксан-вода” в соотношении 9:1 в присутствии 0,2 М HCl (т.н. “ацидолиз”) приводит, по Адлеру, к его гидролитической деструкции с образованием кетонов Гибберта и обусловлена расщеплением простых эфирных связей в арилглицерил-β-арилэфирных структурах. В результате лигнин растворяется. Ацидолиз был использован Богомоловым с соотр. для выделения остаточного лигнина из небеленой сульфатной целлюлозы с целью изучения его свойств. В первой части работы нами исследованы процессы делигнификации и деструкции сульфатной целлюлозы при ацидолизе, а также проведена оценка избирательности процесса делигнификации.

Было изучено влияние концентрации катализатора – HCl, температуры обработки и вида целлюлозы (из лиственных и хвойных пород древесины) на кинетику ее сольволитической делигнификации, кинетику деструкции целлюлозы и избирательность процесса в целом. Жесткость исходной лиственной целлюлозы – 77, хвойной – 124 перманганатные единицы. Относительное содержание лигнина определяли фотометрическим методом. Подготовка сырья: целлюлозу, отобранную с лиственного (хвойного) потока ОАО “Сыктывкарский ЛПК”, промывали дополнительно водой, “расчесывали” мешалкой, отливали на воронке Бюхнера и высушивали.

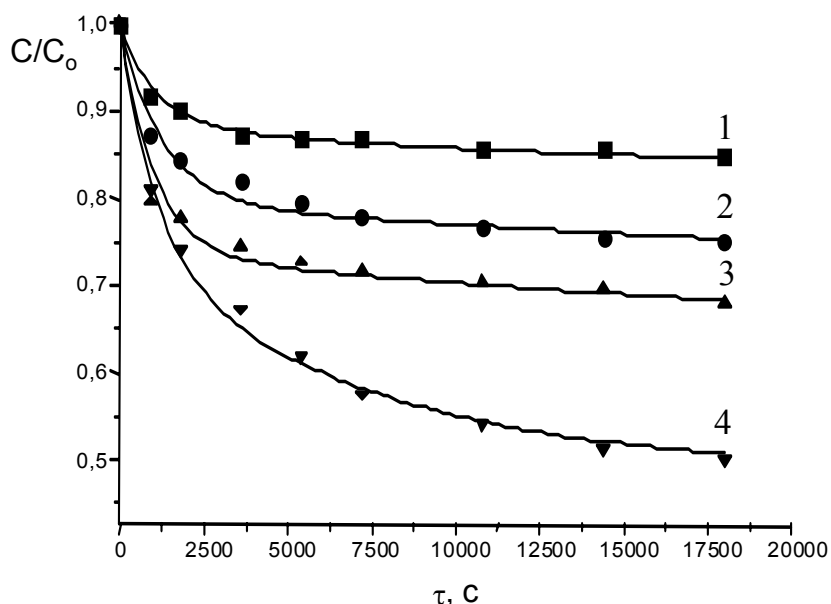
При ацидолизе сульфатной целлюлозы происходят два основных процесса: деструкция остаточного лигнина, которую оценивали по глубине делигнификации целлюлозы, и деструкция целлюлозы, о которой судили по изменению ее степени полимеризации.

#### 1.1. Влияние концентрации катализатора – HCl на кинетику делигнификации

Для формально-кинетического описания процесса сольволитической делигнификации целлюлозы в данной системе растворителей использовано уравнение для двух экспонент (расчет по программе “Microcal Origin”):

$$C/C_0 = 1 - \theta = L_1 \cdot e^{-k_1\tau} + L_2 \cdot e^{-k_2\tau} + L_{пред} \quad (1)$$

Кинетические точки были аппроксимированы уравнением (1) путем минимизирования критерия  $\chi^2$  (рис. 1).



**Рис.1.** Кинетические кривые делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы в растворе “диоксан-вода-HCl” при температуре 343 К, концентрации HCl 0 (1); 0,005 (2); 0,01 (3); 0,05 (4) М. Концентрация суспензии целлюлозы 5%.

Физический смысл этого уравнения сводится к следующему: остаточный лигнин содержит два компонента, различающихся по скорости реакции и часть не реагирующего лигнина. Увеличение концентрации HCl в системе “диоксан-вода” (9:1) приводит к изменению соотношения компонентов. Так, в остаточном лигнине, не подвергавшемся воздействию кислоты, быстро реагирующая часть составляет 0,12, при минимальной концентрации соляной кислоты в системе 0,005 М эта часть лигнина увеличивается до 0,21 и при возрастании концентрации HCl до 0,01-0,05 М повышается до 0,25-0,26 (табл.1). Одновременно наблюдается увеличение доли медленно реагирующего компонента остаточного лигнина – от 0,05 до 0,26. Наибольшие изменения происходят с третьим компонентом – неактивным лигнином. По мере повышения концентрации кислоты в смеси его доля уменьшается от 0,8 до  $\approx 0,5$ .

Таблица 1.

Кинетические параметры процесса делигнификации сульфатной целлюлозы в водно-диоксановой среде, рассчитанные по уравнению (1)

№ п/п	Концентрация HCl, М	$k_1 \pm \Delta k_1$ , $c^{-1} \times 10^4$	$L_1$	$k_2 \pm \Delta k_1$ , $c^{-1} \times 10^5$	$L_2$	$L_{пред}$	$k_{эф.} \pm \Delta k_{эф.}$ , $c^{-1} \times 10^4$
Лиственная целлюлоза							
1	0,000	10,01±0,35	0,12	8,26±0,14	0,05	0,83	1,23±0,04
2	0,005	8,13±0,82	0,21	3,02±0,24	0,09	0,71	1,72±0,17
3	0,010	10,02±0,32	0,26	2,87±0,37	0,13	0,60	2,68±0,08
4	0,050	9,90±0,46	0,25	14,01±0,16	0,26	0,49	2,85±0,12
Хвойная целлюлоза							
5	0,005	1,14±0,14	0,06	1,04±0,31	0,02	0,92	0,07±0,01
6	0,010	2,02±0,25	0,15	1,98±0,15	0,07	0,78	0,32±0,04
7	0,050	2,09±0,20	0,32	1,02±0,17	0,07	0,61	0,68±0,07
8	0,100	2,13±0,16	0,38	2,00±0,22	0,11	0,51	0,82±0,06
9	0,300	10,08±0,34	0,32	11,09±0,28	0,28	0,40	3,52±1,09

Аналогичный вид имеют кинетические кривые процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы (рис. 2), полученные при концентрации HCl 0,005 – 0,30 М.

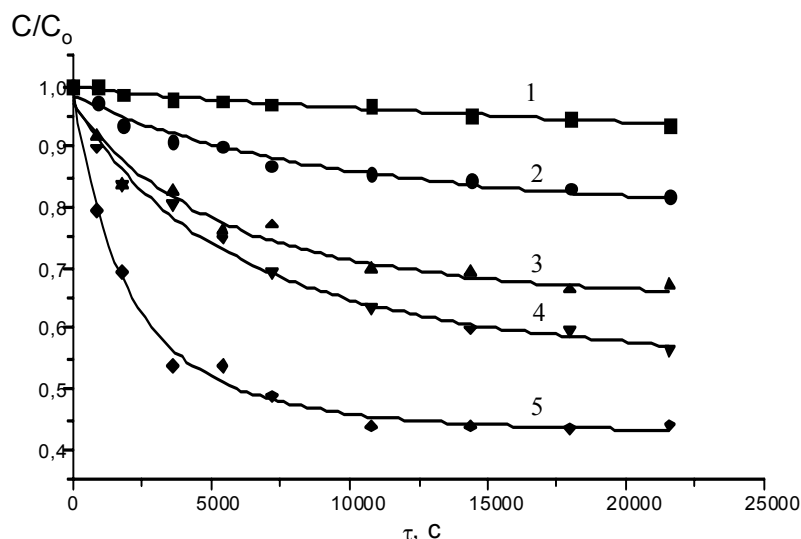


Рис. 2. Влияние концентрации катализатора – HCl – на кинетику делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы в растворе “диоксан-вода-HCl”. Обозначения: 1 – 0,005 М; 2 – 0,01 М; 3 – 0,05 М; 4 – 0,10 М; 5 – 0,30 М HCl.

Отличием хвойного остаточного лигнина от лиственного является несколько большая доля неактивного лигнина  $L_{\text{пред}}$ : при одинаковых условиях обработки на 0,12-0,21 (табл. 1). Поэтому для достижения той же “предельной” степени делигнификации хвойную целлюлозу обрабатывали более крепким раствором кислоты, чем лиственную.

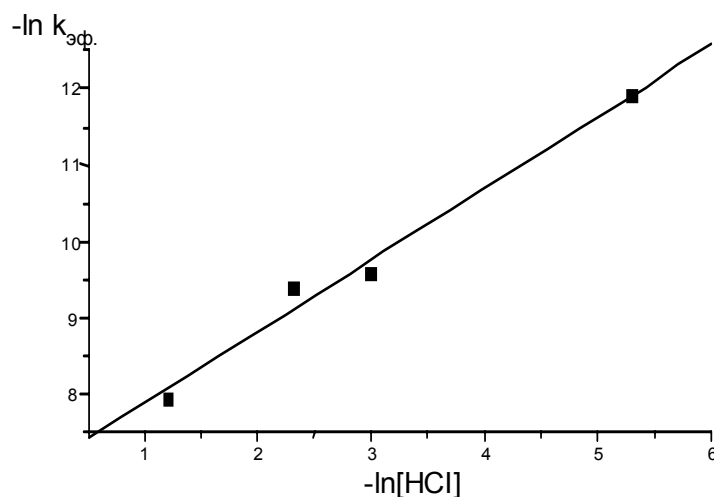
Эффективная константа процесса делигнификации равна первой производной по уравнению (1):

$$dL/d\tau = (k_1 L_1) + (k_2 L_2) = k_{\text{эф.}} \quad (2)$$

По зависимости  $\ln k_{\text{эф.}} - \ln[\text{HCl}]$  найдено, что порядок процесса делигнификации по HCl - первый (рис. 3).

Чем больше концентрация кислоты в смеси, тем глубже протекает процесс делигнификации сульфатной целлюлозы. Зависимость степени превращения лигнина  $\theta = 1 - C/C_0$  (равна глубине делигнификации) хвойной целлюлозы от десятичного логарифма концентрации HCl имеет вид прямой:

$$\theta = (0,77 \pm 0,03) + (0,28 \pm 0,02) \lg [\text{HCl}].$$



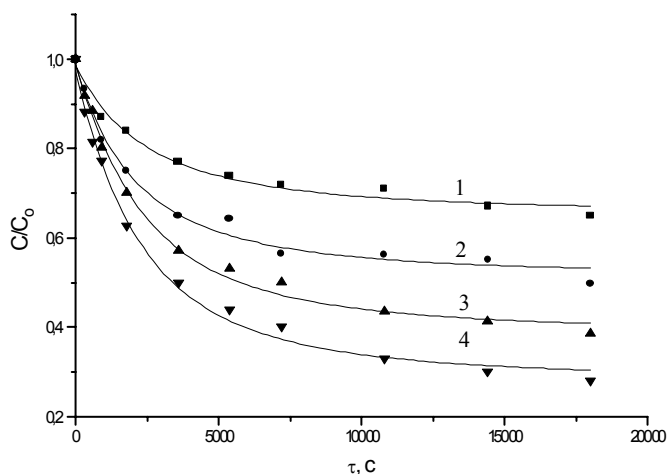
**Рис.3.** Зависимость логарифма эффективной константы скорости делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы от концентрации HCl в пределах 0,005-0,30 М.

Уравнение прямой:

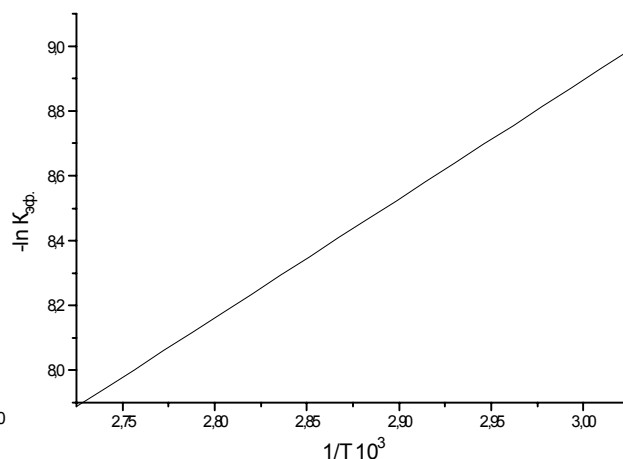
$$\ln k_{\text{эф.}} = (6,94 \pm 0,28) + (0,94 \pm 0,09) \ln [\text{HCl}], R=0,99.$$

## 1.2. Влияние температуры на скорость и глубину делигнификации сульфатной целлюлозы

Кинетические кривые процесса делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы в системе “диоксан-вода” при концентрации HCl 0,02 М приведены на рис. 4. По мере повышения температуры (333-363 К) значения параметров уравнения (1) изменяются:  $L_1$  и  $L_2$  увеличиваются,  $L_{\text{пред}}$  - уменьшается, что характеризует интенсификацию процесса. По аррениусовой зависимости “ $\ln k_{\text{эф.}} - 1/T$ ” (рис. 5) рассчитано значение эффективной энергии активации, равное  $30,5 \pm 2,1$  кДж/моль для лиственной и  $50,9 \pm 1,2$  кДж/моль – для хвойной, что характерно для диффузии частиц в водных растворах и в полимерных матрицах (соответственно).



**Рис.5.** Аррениусова зависимость процесса делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы. Уравнение прямой:  $-\ln k_{эф.} = (-2,10 \pm 0,74) + (3,67 \pm 0,26) \cdot 10^3/T$ ,  $R=0,995$ .



**Рис.4.** Влияние температуры на кинетику процесса в интервале абсолютной температуры 333-363 К. Обозначения: 1-333 К; 2-343; 3-353; 4-363 К.

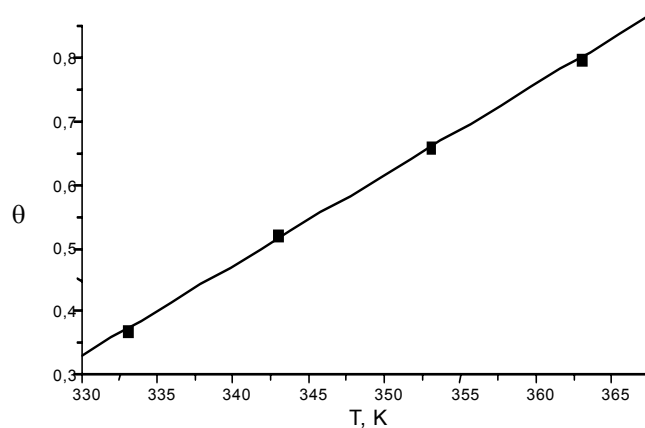
Степень превращения лигнина при ацидолизе имеет предельное значение, которое зависит от температуры. Такая зависимость позволяет заключить, что изучаемый процесс может быть рассмотрен в рамках теории полихронной кинетики.

Для полихронной кинетики характерно то, что превращения частиц происходит ступенчато, т.е. при достижении определенной степени превращения в изотермических условиях процесс резко замедляется и останавливается. Повышение температуры “размораживает” реакционные центры остаточного лигнина (рис. 6), а новая кинетическая остановка процесса наступает при большей степени превращения. Прямолинейный вид зависимости “ $\theta - T$ ” свидетельствует о равномерном распределении макромолекул по энергии активации.

Кинетические кривые в координатах “ $C/C_0 - \ln \tau$ ” превращаются в прямые линии типа  $y=a+bx$ , характеризующие распределение макромолекул остаточного лигнина по реакционной способности и позволяют рассчитать параметры полихронной кинетики (табл.2) по уравнениям:

$$C/C_0 = 1 - \theta = a + b \ln \tau; a = 1 - [\ln(1,76 k_{max})]/S; S = \ln(k_{max}/k_{min}).$$

Тангенс угла наклона прямых  $b$  связан с параметром кинетической неэквивалентности  $S$  ( $b=1/S$ ). Величина  $SRT = \Delta E$  дает распределение макромолекул по энергии активации. Получены следующие уравнения линеаризации кинетических кривых (рис.7):



**Рис.6.** Кривая размораживания процесса делигнификации при ацидолизе лиственной сульфатной целлюлозы. Уравнение прямой:  $\theta = (-4,389 \pm 0,060) + (0,014 \pm 0,0002) T$ ,  $R = 0,99$ .



$$C/C_0 = (1,380 \pm 0,031) - (0,0738 \pm 0,003) \ln \tau \quad (333 \text{ K})$$

$$C/C_0 = (1,527 \pm 0,042) - (0,1045 \pm 0,005) \ln \tau \quad (343 \text{ K})$$

$$C/C_0 = (1,719 \pm 0,044) - (0,1364 \pm 0,005) \ln \tau \quad (353 \text{ K})$$

$$C/C_0 = (1,809 \pm 0,039) - (0,1579 \pm 0,005) \ln \tau \quad (363 \text{ K})$$

Таблица 2

Параметры полихронной кинетики делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы при ацидолизе

T, C	$S \pm \Delta S$	$k_{\max},$ $c^{-1} \times 10^3$	$k_{\min}^*,$ $c^{-1} \times 10^5$	$\theta^*$	$\Delta E$
333	$13,6 \pm 0,6$	3,2	3,9	0,37	$37,6 \pm 1,7$
343	$9,6 \pm 0,5$	3,6	4,5	0,52	$27,4 \pm 1,4$
353	$7,3 \pm 0,3$	3,0	4,1	0,66	$21,4 \pm 0,8$
363	$6,3 \pm 0,2$	3,5	3,8	0,80	$19,0 \pm 0,6$

Примечание:  $k_{\min}^*$  - константа скорости при предельной степени превращения  $\theta^*$ , соответствующей кинетической остановке по кривой размораживания (см. рис.6).  $\ln k = -\ln \tau$ .

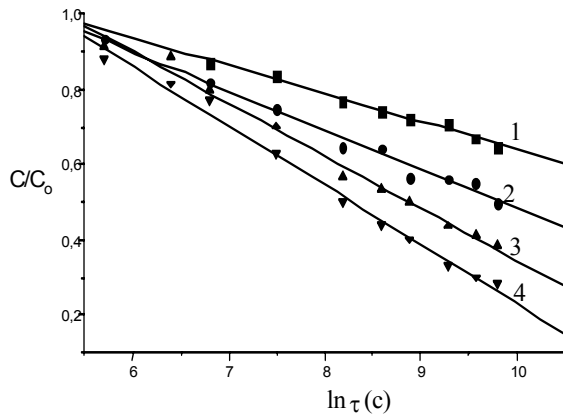


Рис.7. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых. Обозначения: 1-333 К; 2-343; 3-353; 4-363 К.

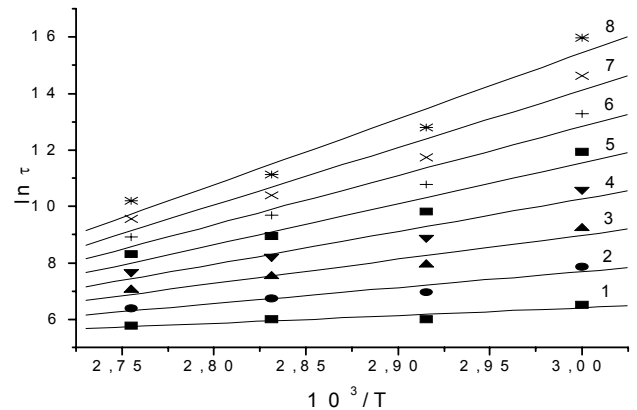


Рис.8. Аррениусова зависимость для различных ансамблей макромолекул лигнина с шагом по степени превращения 0,1. Обозначения: 1-  $\theta=0.1$ ; 2-0.2; 3-0.3; 4-0.4... 8-0.8.

Значения параметра кинетической неэквивалентности  $S$  при ацидолизе уменьшается в интервале температур 333-363 К от 13,6 до 6,3, максимальная степень превращения  $\theta^*$  изменяется от 0,37 до 0,80, соответственно. Распределение макромолекул лигнина по энергии активации изменяется прямо пропорционально параметру  $S$ , уменьшаясь с повышением температуры. Значения минимальной (эффективной  $k_{\min}^*$ ) и максимальной констант скоростей изменяются при этом очень мало (табл. 2).

Для процесса делигнификации характерен кинетический компенсационный эффект – зависимость между  $k_{\text{эф.и}}^0$  и энергией активации  $E_{\text{эф.и}}$ . Значение  $k_{\text{эф.и}}^0$  определяем экстраполяцией на нулевое значение обратной температуры. Для первого ансамбля макромолекул ( $\theta=0,1$ )  $\ln k^0 = -\ln \tau = -1,68$ , для последнего ( $\theta=0,8$ )  $\ln k^0 = 34,8$  при соответствующих значениях эффективной энергии активации  $12,4 \pm 7,7$  и

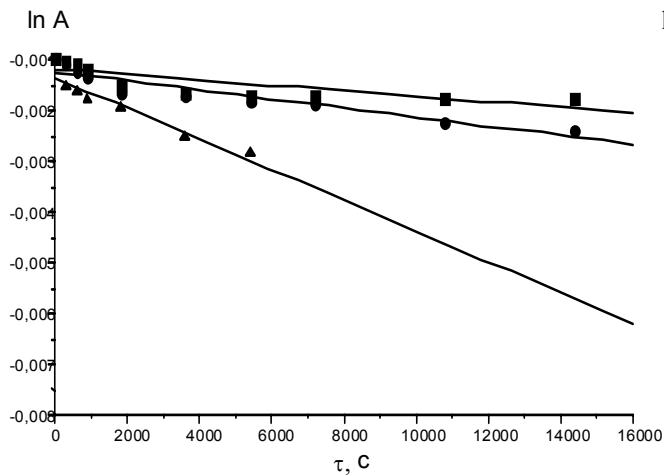
135,0±19,2 кДж/моль. Это позволяет заключить, что процесс делигнификации имеет сложный характер – для наиболее активных макромолекул лигнина при низких значениях  $\theta$  (и  $E_{эф.}$ ) он может лимитироваться диффузией реагентов (и продуктов реакций) в водной среде, а для медленно реагирующих макромолекул – диффузией реагентов и продуктов реакций в полимерной матрице.

### 1.3. Деструкция целлюлозы в растворе водного диоксана

Деструкцию целлюлозы оценивали по кинетическому уравнению, учитывающее количество разорванных гликозидных связей в макромолекуле целлюлозы:

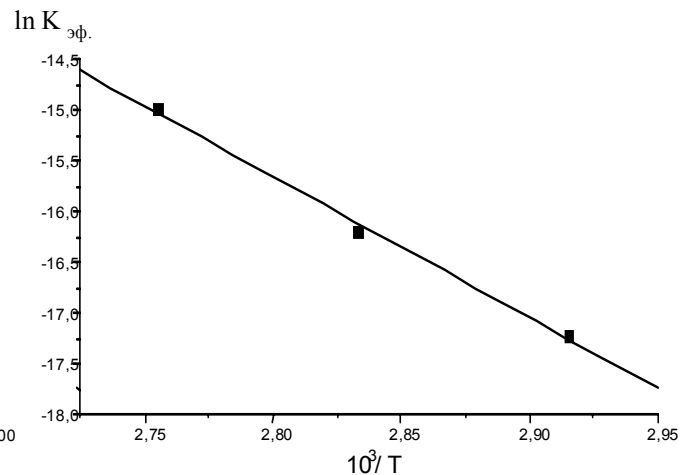
$$-\ln[(СП - 1) / (СП)] = -\ln[(СП_0 - 1) / (СП_0)] + k\tau.$$

Обработка небеленой лиственной сульфатной целлюлозы в системе “диоксан-вода-HCl” приводит к значительной деструкции целлюлозы, которая тем больше, чем больше концентрация HCl и температура. Даже в отсутствие HCl в системе степень полимеризации лиственной сульфатной целлюлозы (по вязкости в кадоксене) снижается за 1 ч обработки от 1060 до 910, а при содержании 0,01-0,05 М HCl – уменьшается до 770-660 соответственно. Зависимость СП целлюлозы от температуры обработки изучена в интервале температуры 343-363 К при концентрации HCl 0,02 М. За 5 ч обработки при температуре 363 К СП целлюлозы снижается до 220, при этом целлюлоза теряет волокнистую структуру.



**Рис.9.** Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых деструкции целлюлозы при 343-363 К (сверху-вниз).

$$A = [(СП-1)/СП]. \quad k_{343} = 7,0 \times 10^{-8}; \\ k_{353} = 14,3 \times 10^{-8}; \quad k_{363} = 40,8 \times 10^{-8} \text{ c}^{-1}.$$



**Рис.10.** Аррениусова зависимость для процесса деструкции целлюлозы при 343-363 К. Уравнение прямой:

$$\ln k_{эф.} = (15,36 \pm 3,51) + (10,94 \pm 1,24) \cdot 10^3/T, \\ R=0,99.$$

Была изучена кинетика процесса по двум кинетическим моделям (вторая модель:  $A = [(СП-161)/(СП-160)]$  учитывает наличие “предельной” степени полимеризации). Определены значения констант скорости процесса деструкции целлюлозы и эффективной энергии активации  $E_{эф.} = (90,8 \pm 10,3) \div (113,8 \pm 9,2)$  кДж/моль (рис. 9, 10).

#### 1.4. Избирательность делигнификации сульфатной целлюлозы

Избирательность обработки сульфатной целлюлозы в системе “диоксан-вода-0,02 М HCl” оценивали аналитически и графически. Отношение эффективных констант скоростей процессов делигнификации ( $k_L$ ) и деструкции целлюлозы ( $k_p$ ), т.е. коэффициент избирательности ( $K_{и} = k_L/k_p$ ), составляет  $10^4$ - $10^3$  при 343-363 К по кинетической модели первого порядка и  $10^5$ - $10^2$  по модели полихронной кинетики. Во втором случае большие изменения  $K_{и}$  относятся к начальной и конечной (кинетическая остановка) стадиям процесса делигнификации, а повышение температуры снижает  $K_{и}$  примерно на один порядок. Повышение температуры больше способствует деструкции целлюлозы, чем делигнификации (температурный коэффициент процесса делигнификации лиственной целлюлозы  $a(T) \approx 1,2 \div 1,3$ , а деструкции - около  $3,0 \div 4,0$ ). Полученные данные свидетельствуют, что процесс делигнификации замедляется и на стадии кинетической остановки почти прекращается, в то время как процесс деструкции целлюлозы происходит с постоянной константой скорости (по уравнению первого порядка по гликозидным связям).

Графически избирательность делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы при ацидолизе характеризует зависимость “СП -  $\theta$ ”, представленная на рис. 11, где по линии абсцисс отложена степень превращения лигнина, а по оси ординат – степень полимеризации целлюлозы, рассчитанная по вязкости в кадоксене. Вид полученных кривых свидетельствует об одинаковой и глубокой деструкции лигнина и целлюлозы при мягком ацидолизе: при незначительной концентрации кислоты в системе и невысокой температуре.

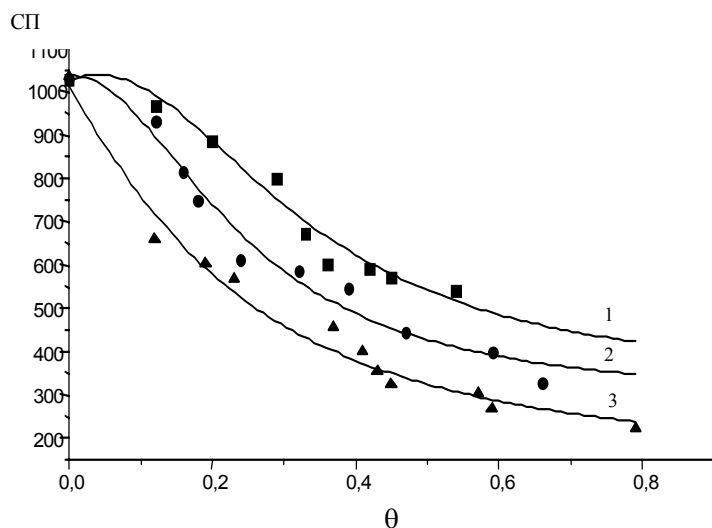


Рис. 11. Избирательность ацидолиза лиственной сульфатной целлюлозы при 343 (1), 353 (2) и 363 (3) К.

#### 1.5. Отбелка сульфатной целлюлозы пероксидом водорода после ацидолиза

Ацидолиз можно использовать как первую делигнифицирующую (или активирующую) стадию отбелки целлюлозы пероксидом водорода (вторая степень). Отбелка целлюлозы после ацидолиза выявила активирующий эффект этой обработки, который заключается в увеличении (в 1,5-2,0 раза) доли остаточного лигнина, растворяющегося при окислении гидропероксид-анионами (табл. 3). При отбелке лиственной сульфатной целлюлозы, предварительно обработанной слабыми растворами минеральной кислоты, коэффициент активации  $K_{акт.}$  остаточного лигнина к взаимодействию с  $\text{HOO}^-$  составляет около 1,5. В зависимости от концентрации HCl и температуры обработки на первой степени

белизна целлюлозы после второй ступени достигает 69÷83%, степень полимеризации 400÷800. На верхнем пределе СП целлюлоза пригодна для бумажного производства, а на нижнем – для получения микрокристаллической целлюлозы.

Таблица 3

Влияние концентрации HCl в растворе водного диоксана на результаты отбеливания целлюлозы пероксидом водорода

Условия первой ступени	Относительное содержание лигнина, C/C <sub>0</sub> после		Эффект активации		Показатели целлюлозы после двух ступеней	
	Первой ступени	Второй ступени	Относительная доля лигнина, удаленного при обработке H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K <sub>акт.</sub>	Белизна, %	СП
Без первой ступени	1,00	0,66	0,34	1,00	48,7	1320
0,02	0,64	0,31	0,52	1,53	68,8	800
0,05	0,58	0,24	0,59	1,74	74,0	620
0,10	0,43	0,43	0,70	2,06	79,2	510
0,20	0,27	0,08	0,70	2,06	83,1	400

Условия первой ступени: концентрация целлюлозы 5%, продолжительность 3 ч, температура 343 К. Вторая ступень: 10%; 3 ч; 373 К. Расходы химикатов: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2,5%; NaOH 1%; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O 5% от массы абсолютно сухой целлюлозы. \*Жесткость исходной целлюлозы 90 перм. ед. (образец 2).

### 1.6. Свойства порошковой целлюлозы

Путем ацидолиза небеленой лиственной сульфатной целлюлозы с последующей отбеливкой полученного продукта пероксидом водорода был получен целлюлозный порошковый материал, охарактеризованный методом функционального анализа и ИК-спектроскопией по стадиям обработок. Методами химического анализа показано, что препараты порошковой целлюлозы, полученной в водно-диоксановой среде, характеризуются низким содержанием карбонильных и карбоксильных групп – около 0,10 и 0,15% (табл. 4).

Таблица 4

Функциональный состав порошковой целлюлозы

№ п/п	Вид обработки	СП	Белизна, %	СНО-групп, %	СООН-групп, %
1	Лиственная небеленая целлюлоза	1090	35	0,15	0,45
2	Диоксан-вода (9:1)	280	66	0,11	0,12
3	Диоксан-вода (9:1) – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	230	78	0,10	0,15
4	Лиственная мерсеризированная целлюлоза	980	39	0,17	0,28
5	Диоксан-вода (9:1)	120	62	0,14	0,12
6	Диоксан-вода (9:1) – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70	74	0,11	0,15

Условия обработок: в среде “диоксан-вода” (9:1), C<sub>HCl</sub> 0,2 М, концентрация целлюлозной суспензии 5%, температура обработки 90°С, продолжительность 3 ч; обработка H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – концентрация целлюлозной суспензии 10%, температура обработки 100°С, продолжительность 3 ч, расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%.

В ИК-спектрах природной и мерсеризированной целлюлозы после ацидолиза и отбеливания пероксидом водорода наблюдаются изменения в положениях максимумов поглощения и изменения индекса симметрии полосы валентных колебаний гидроксильных групп –  $a/b(\nu_{OH})$ , характеризующего степень вовлеченности OH-групп в систему водородных связей. Можно заключить, что в процессе сольволитической деструкции целлюлоза сохраняет исходную структурную модификацию, при этом индекс упорядоченности  $D_{1375}/D_{2900}$  снижается, а индекс кристалличности  $D_{1430}/D_{900}$  увеличивается (табл. 5).

Таблица 5.

Параметры ИК-спектров порошковых целлюлоз

№ п/п	Вид обработки	$\nu_{OH}$ (max), $cm^{-1}$	$a/b$ ( $\nu_{OH}$ )	$D_{3570}/D_{3330}$	$D_{1375}/D_{2900}$	$D_{1430}/D_{900}$
1	Лиственная сульфатная целлюлоза	3432	0,83	0,76	1,39	1,77
2	Диоксан-вода (9:1) – $H_2O_2$	3452	0,57	0,70	1,35	1,81
3	Лиственная мерсеризированная целлюлоза	3468	0,47	0,84	1,24	1,13
4	Диоксан-вода (9:1) – $H_2O_2$	3452	0,50	0,73	1,06	1,17

Условия обработок: см. табл. 4.

## 2. Кинетика делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы в растворе состава “этанол-вода-HCl” и пероксидом водорода

Была изучена кинетика делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы для процессов этанолиза и последующей делигнификации пероксидом водорода по модели первого порядка согласно методике, изложенной в разделе 1. Контроль процесса делигнификации проводили фотометрическим методом. Кинетические кривые приведены на рис. 12 и 13.

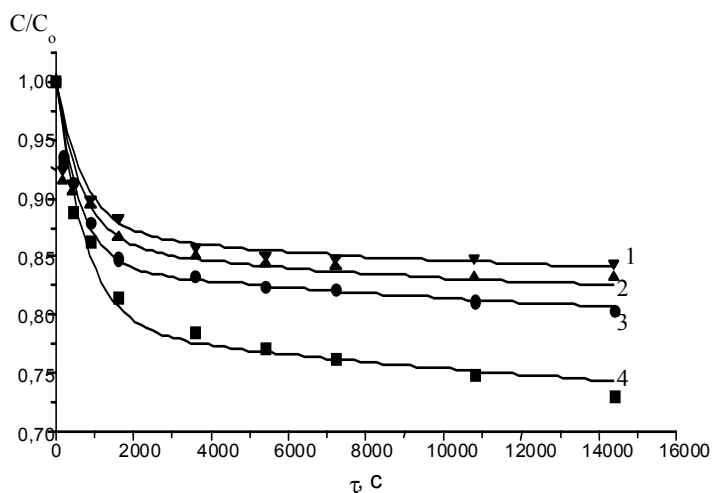


Рис.12. Кинетические кривые делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы в системе “этанол-вода-HCl” при температуре 348 К, концентрации HCl 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,2 (4) М

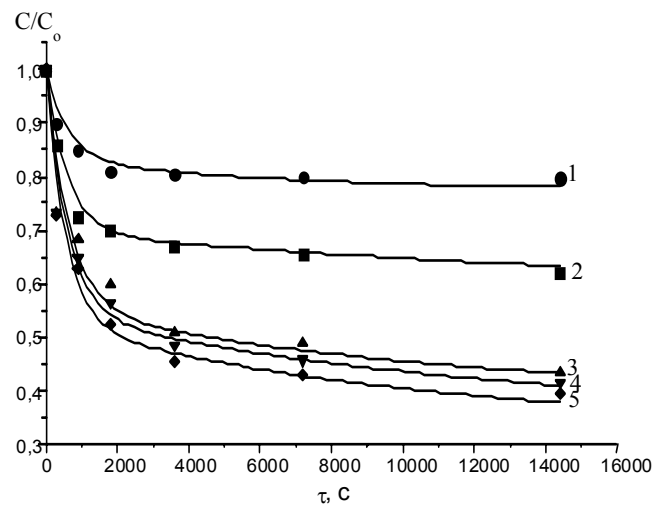


Рис. 13. Кинетические кривые делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода после этанолиза при концентрации HCl на первой ступени 0 (1), 0,02 (3), 0,05 (4), 0,2 (5) М; без первой ступени (2).

Кинетические параметры процесса делигнификации сульфатной целлюлозы при этанолизе представлены в табл. 6.

**Таблица 6.**  
Кинетика делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы при этанолизе

№ п/п	Концентрация HCl, М	$k_1 \pm \Delta k_1, \text{с}^{-1} \times 10^3$	$L_1$	$k_2 \pm \Delta k_2, \text{с}^{-1} \times 10^5$	$L_2$	$L_{\text{пред.}}$	$k_{\text{эф.}} \pm \Delta k_{\text{эф.}}, \text{с}^{-1} \times 10^4$
1	0,00	1,43±0,53	0,13	10,02±0,28	0,04	0,83	1,87±0,69
2	0,01	1,54±0,47	0,14	10,00±0,91	0,05	0,81	2,18±0,66
3	0,05	1,67±0,50	0,16	5,00±0,57	0,07	0,77	2,69±0,80
4	0,20	1,33±0,46	0,21	5,00±0,68	0,09	0,70	2,86±0,97

Условия обработки: среда “этанол-вода (1:1)”, концентрация целлюлозной суспензии 5%, температура обработки 348 К.

Делигнифицирующее действие этанолиза заметно слабее, чем ацидолиза: доля удаленного из целлюлозы лигнина составляет 0,30 (при 0,2 М HCl в этаноле) против 0,36 (при 0,02 М HCl в диоксане) соответственно. Обработка небеленой сульфатной целлюлозы в водно-этанольном растворе приводит к меньшей деструкции целлюлозы, чем в растворе диоксана. Так, если в диоксане при концентрации HCl 0,2 М целлюлоза за 3 ч обработки при 343 К деструктирует до предельной степени полимеризации (СП), снижая СП в 3-6 раз и более, то в этаноле (при 348 К, 4 ч, другие условия такие же) снижение СП составляет только 22% от исходной величины. Для изучения активирующего действия этанолиза на остаточный лигнин после обработки сульфатной целлюлозы в водно-этанольной среде проводили ее отбелку пероксидом водорода (см. рис. 13).

Кинетические параметры делигнификации пероксидом водорода лиственной сульфатной целлюлозы, подвергнутой предварительному этанолизу, приведены в табл. 7.

Основным эффектом предварительного этанолиза с кислотным катализатором является углубление процесса делигнификации пероксидом водорода. Доля остаточного лигнина ( $L_{\text{пред}}$ ) уменьшается в 1,5-1,7 раза по сравнению с контрольными опытами. На скорости процесса делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы условия предварительной обработки отражаются незначительно – константы имеют один порядок.

Таблица 7.

Кинетика делигнификации пероксидом водорода лиственной сульфатной целлюлозы, активированной этанолизом

№ п/п	Концентрация HCl, М	$k_1 \pm \Delta k_1, \text{с}^{-1} \times 10^3$	$L_1$	$k_2 \pm \Delta k_2, \text{с}^{-1} \times 10^5$	$L_2$	$L_{\text{пред.}}$	$k_{\text{эф.}} \pm \Delta k_{\text{эф.}}, \text{с}^{-1} \times 10^4$
1	Без I ст.	1,67±0,33	0,31	5,01±0,13	0,13	0,57	5,25±1,02
2	0,00	1,67±0,42	0,16	16,68±0,11	0,06	0,77	2,84±0,67
3	0,01	1,54±0,11	0,44	9,11±0,67	0,17	0,39	6,93±0,50
4	0,05	1,67±0,12	0,45	8,33±0,15	0,20	0,35	7,67±0,54
5	0,20	1,82±0,36	0,47	10,00±0,25	0,20	0,33	8,75±1,60

Условия обработки: I ступень - “этанол-вода (1:1)”, концентрация целлюлозной суспензии 5%, температура обработки 348 К, продолжительность 4 ч; II ступень - концентрация целлюлозной суспензии 10%, температура обработки 373 К. Расходы химикатов: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2,5%; NaOH 1%; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O 5% от массы абсолютно сухой целлюлозы. \*Жесткость исходной целлюлозы 90 перм. ед.

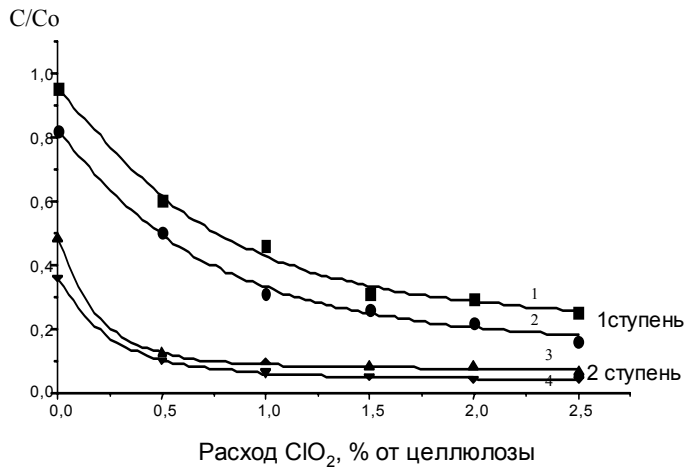
### 3. Отбелка лиственной сульфатной целлюлозы диоксидом хлора в этаноле

В данном разделе исследована возможность использования диоксида хлора в среде органического растворителя при отбелке сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и показано, что при введении в водно-этанольную среду 0,5÷2,0% диоксида хлора (от массы абсолютно сухой целлюлозы) наблюдается более глубокая делигнификация целлюлозы, чем при обработке ее водно-этанольными растворами хлористого водорода.

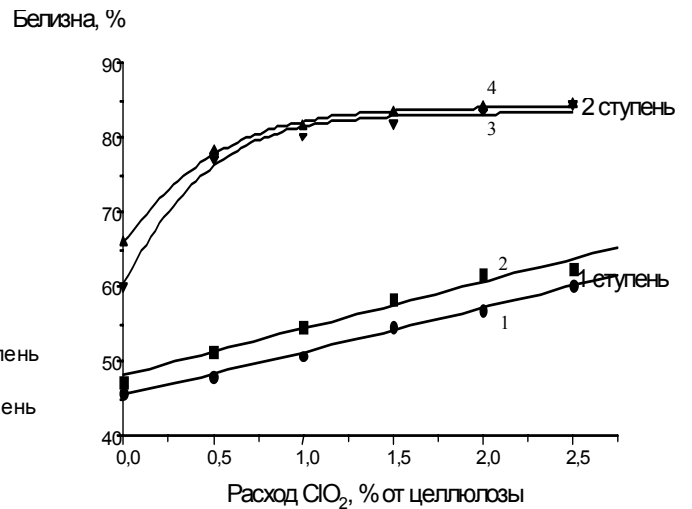
С увеличением расхода диоксида хлора улучшается процесс растворения лигнина как на ступени этанолиза (делигнифицирующий эффект), так при последующей обработке сульфатной целлюлозы пероксидом водорода (активирующий эффект). Это можно объяснить тем, что диоксид хлора приводит к дополнительному образованию сопряженных карбонильных групп в остаточном лигнине – электрофильных центров, способных к взаимодействию с нуклеофилами - гидропероксид-анионами.

При расходе ClO<sub>2</sub> 1% в среде “этанол-вода” происходит растворение 76% остаточного лигнина, после отбелки пероксидом водорода лигнин в целлюлозе растворяется практически полностью (рис. 14).

После делигнификации в водно-этанольной среде с добавкой 2% ClO<sub>2</sub> целлюлоза может быть отбелена в одну ступень пероксидом водорода (2,5%) до белизны 84-85%.



**Рис.14.** Зависимость относительного содержания лигнина от расхода диоксида хлора при обработке в водной и водно-этанольной среде. Условия обработки. 1 ст.:  $C_m$  5%, 70°C, 3 ч; 2 ст.:  $C_m$  10%, 100°C, 3 ч, расход  $H_2O_2$  3% от а.с.ц. Обозначения: 1,3 – вода; 2,4 – “этанол-вода”. Жесткость исходной целлюлозы 85 перманганатных единиц.



**Рис.15.** Зависимость белизны целлюлозы от расхода диоксида хлора, при обработке в водной и водно-этанольной среде. Обозначения – см. рис.14.

Степень полимеризации лиственной сульфатной целлюлозы после двух ступеней обработки снижается на 21-36% (водно-этанольная среда, расход  $ClO_2$  0÷2% соответственно) по сравнению с исходной целлюлозой.

Зависимость белизны целлюлозы от расхода диоксида хлора, при обработке в водной и водно-спиртовой среде представлена на рис. 15.

#### 4. Деструкция остаточного лигнина водными растворами кислот при отбелке сульфатной целлюлозы

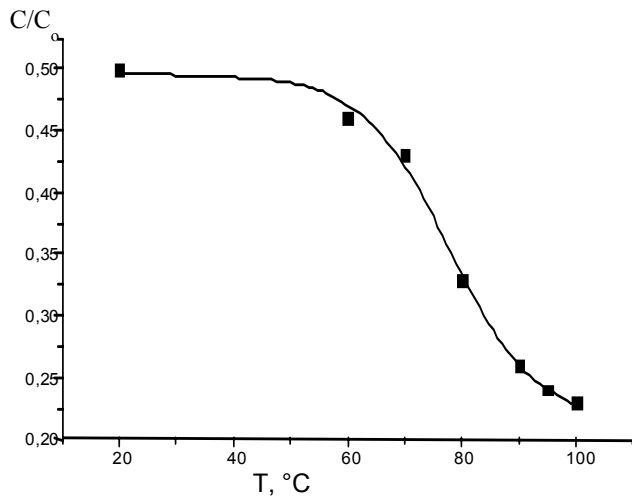
Частным случаем сольволиза является гидролиз. Деструкция остаточного лигнина в результате гидролиза может приводить к частичной делигнификации, а также к активации лигнина, остающегося в лигноцеллюлозной матрице, к последующему окислению другими реагентами, в частности гидропероксид-анионами по схеме  $[H_3O^+ - HO_2^-]$ , что позволяет достичь большей глубины делигнификации и более высокой белизны лиственной сульфатной целлюлозы (разница может составлять до 20 перманганатных единиц и около 10-15% белизны).

Активирующую обработку небеленой сульфатной целлюлозы проводили в сернокислой среде (рН 1,2-6,6) в течение 3 ч при температуре 60-100°C. Делигнификацию гидропероксид-анионами проводили путем обработки материала стабилизированным силикатом натрия раствором пероксида водорода.

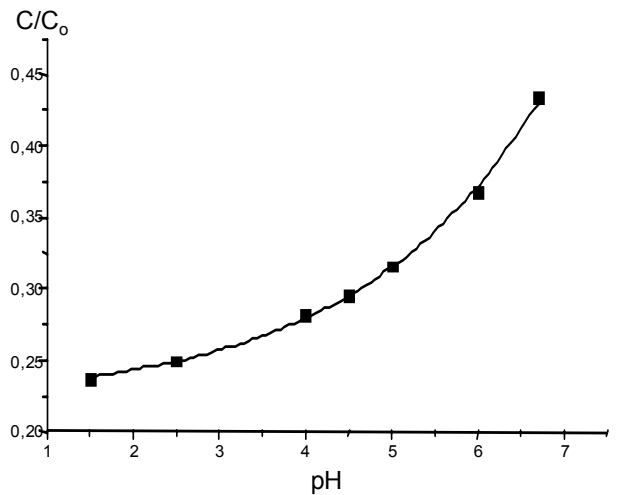
Предварительная кислотная обработка лиственной сульфатной целлюлозы при 20-60°C позволяет на второй ступени за 2–3 ч удалить 50-57% остаточного лигнина. Повышение температуры до 95-100°C приводит к резкому увеличению глубины делигнификации - до 77%,  $C/C_0 = 0,23$  (рис. 16).

Повышение величины рН более 5 приводит к уменьшению активирующего эффекта кислотной обработки (рис. 17).





**Рис.16.** Влияние температуры кислотной обработки на относительное содержание лигнина в сульфатной целлюлозе после отбелки пероксидом водорода. Содержание лигнина в исходной целлюлозе равно 1. Условия: I ступень: pH 1,6; 2 ч;  $C_M$  6%; II ступень: pH 10; 3 ч;  $C_M$  10%; 100°C. Расход  $H_2O_2$  3% от а.с.ц.,  $Na_2SiO_3 \times 9H_2O$  5%



**Рис.17.** Влияние pH кислотной обработки на относительное содержание лигнина в целлюлозе после отбелки пероксидом водорода. Условия: I ступень: 2 ч;  $C_M$  6%; 100°C; другие условия – см. в рис. 16.

При воздействии на целлюлозу водными растворами кислот в зависимости от условий наблюдается различная по глубине деструкция целлюлозы. Изучение кинетики процесса деструкции показало, что с заметной скоростью целлюлоза деструктируется при значениях pH менее 2 и температуре 80-100 °C (табл.8). При pH 1,3 за 3 ч обработки при 98°C степень полимеризации целлюлозы снижается примерно вдвое (от 1400 до 720). При pH 1,9 и меньшей температуре, при 70°C, снижение степени полимеризации целлюлозы за 4 ч обработки находится в пределах точности вискозиметрического определения, т.е. практически не происходит (от 1400 до 1380).

**Таблица 8.**

Кинетические параметры процесса деструкции лиственной сульфатной целлюлозы в водном растворе серной кислоты

Условия обработки					Экспериментальные и расчетные характеристики			
$C_{H_2SO_4}$ , Г-экв/л	pH	Концентрация массы, %	Температура, °C	Продолжительность, с	СП	$k_p$ , $c^{-1} \times 10^8$	$-\ln k$	$E_{эф.}$ кДж × моль <sup>-1</sup>
0,100	1,30	2	98	10800	720	11,94	15,9*	*) 95,9
0,061	1,50	2	98	10800	920	6,37	16,6	
0,020	1,95	2	98	10800	1140	2,64	17,4	
0,100	1,35	2	80	14400	1110	2,44	17,5*	
0,061	1,80	10	90	10800	1240	0,92	18,5	92,6
0,061	1,87	10	70	14400	1380	0,15	20,3	

СП рассчитана по вязкости растворов целлюлозы в кадоксене. Кинетические расчеты выполнены по модели первого порядка.  $СП^V_o = 1400$ . \*)  $E_{эф.}$  при концентрации серной кислоты 10 г-экв/л.

Значение эффективной энергии активации  $E_{эф.}$  для двух параллельных серий опытов, отличающихся концентрацией суспензии целлюлозы (2 и 10%) составляют 95,8 и 92,6 кДж/моль (соответственно).

Обработка лиственной сульфатной целлюлозы в две ступени, включая в себя ступень кислотной предобработки и ступень пероксида водорода является весьма избирательным делигнифицирующим процессом. Максимальная белизна активированной лиственной сульфатной целлюлозы после одностадийной отбелки достигает 75-77%.

### Заключение

Таким образом, впервые систематически исследована кинетика процессов сольволитической делигнификации и деструкции лиственной сульфатной целлюлозы в водно-диоксановых, водно-этанольных и для сравнения – в слабых водных растворах минеральных кислот. По двум кинетическим моделям – первого порядка и модели полихронной кинетики исследован процесс делигнификации сульфатной целлюлозы. Определены эффективные константы скоростей, эффективные значения энергии активации, проведена оценка избирательности процессов ацидолиза, этанолиза и гидролиза. Показана целесообразность и направления практического использования этих процессов в технологии целлюлозы. Установлено, что обработку лиственной сульфатной целлюлозы в среде диоксана можно применить для получения порошковых форм целлюлозы - микрокристаллической и микротонкой целлюлозы, а в водно-этанольной и водной – в технологии отбелки целлюлозы для получения волокнистых полуфабрикатов. Методом ИК-спектроскопии проведено исследование структурных изменений целлюлозы в процессе сольволитической деструкции, методами химического анализа изучен функциональный состав порошковой целлюлозы.

### Выводы:

1. Установлено влияние концентрации катализатора – HCl (0,0÷0,3 М), температуры обработки (333-363 К) на кинетику процесса делигнификации лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы в смеси “диоксан-вода (9:1)”. В зависимости от концентрации HCl эффективная константа скорости растворения лигнина  $k_{эф.}$  при 343 К составляет  $(1,23÷2,85) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  для лиственной и  $(0,07÷3,52) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  - для хвойной целлюлозы.  $E_{эф.}=30,5±2,1$  кДж/моль для лиственной целлюлозы,  $50,9±1,2$  – кДж/моль хвойной (при 0,02 М HCl). В зависимости от условий обработки глубина делигнификации сульфатной целлюлозы в среде водного диоксана составляет 29÷80%.
2. Установлены параметры полихронной кинетики процесса делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы при ацидолизе. Параметр кинетической неэквивалентности в интервале температур 333-363 К изменяется от 13,6 до 6,3, максимальная глубина делигнификации  $\theta^*$  от 0,37 до 0,80 соответственно. Определены кинетические параметры  $k_{min}^*$ ,  $k_{max}$  и распределение макромолекул лигнина по энергии активации.

3. Определено значение эффективной энергии активации процесса деструкции лиственной сульфатной целлюлозы в водном диоксана в присутствии 0,02 М HCl в интервале температур 343÷363 К, которое составляет  $(90,8 \pm 10,3) \div (113,8 \pm 9,2)$  кДж/моль.
4. Охарактеризована избирательность процесса сольволитической делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы в среде водного диоксана по параметру  $K_{и}$ , равному отношению эффективных констант скоростей процессов делигнификации и деструкции целлюлозы:  $K_{и} = 10^4 \div 10^3$  по кинетической модели первого порядка и  $10^5 \div 10^2$  по модели полихронной кинетики.
5. Установлено, что при обработке сульфатной целлюлозы в среде водного этанола глубина делигнификации составляет 19÷30 % в зависимости от концентрации кислоты в растворе (0,0÷0,2 М). Показано, что более глубокая делигнификация целлюлозы (52÷85 %) достигается введением в раствор диоксида хлора. Деструкция целлюлозы при этом незначительна. После отбеливания пероксидом водорода белизна целлюлозы составляет 62÷72 %.
6. Установлено, что сольволитические обработки сульфатной целлюлозы в водно-органических средах оказывают влияние на реакционную способность остаточного лигнина при отбеливании целлюлозы пероксидом водорода. Коэффициент активации  $K_{акт}$  остаточного лигнина лиственной сульфатной целлюлозы к взаимодействию с гидропероксид-анионами составляет  $\approx 1,8$  для обработки в среде диоксана,  $\approx 1,2$  – в спиртовой среде и  $\approx 1,5$  и более – в водной среде.
7. На основе анализа ИК-спектров природной и мерсеризированной целлюлозы, после ацидолиза и отбеливания пероксидом водорода показано, что в процессе деструкции целлюлоза сохраняет исходную структурную модификацию, при этом индекс упорядоченности  $D_{1375}/D_{2900}$  снижается, а индекс кристалличности  $D_{1430}/D_{900}$  увеличивается.
8. Методами химического анализа показано, что препараты порошковой целлюлозы, полученной в водно-диоксановой среде, характеризуются низким содержанием карбонильных и карбоксильных групп – около 0,10 и 0,15%.

**Основные материалы диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Демин В.А., Герман Е.В. Активация и окисление лигнина в процессах отбеливания сульфатной целлюлозы. 2. Делигнификация сульфатной целлюлозы после кислотно-каталитической активации лигнина // Химия древесины. - 1994. - № 3. - С. 38-45.
2. Герман Е.В., Кузнецов С.П., Демин В.А. Полихронная кинетика делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода // Тез. докл. научно-практической конференции “Рынок и пути развития лесного комплекса”. - Сыктывкар. - 1996. - С. 156.
3. Демин В. А., Донцов А.Г., Герман Е.В., Щербакова Т.П., Фельде Е.А. Делигнификация небеленой сульфатной целлюлозы под действием окислителей // Лесохимия и органический синтез. Труды Коми научного центра УрО Российской АН, №144. – Сыктывкар, 1996. – С. 71-74.
4. Демин В.А., Герман Е.В., Щербакова Т.П. Активация остаточного лигнина сульфатной целлюлозы в кислой среде // Тез. докл. 2-го всероссийского совещания “Лесохимия и органический синтез”. – Сыктывкар. - 1996. - С. 122.

5. Патент РФ № 2061134. Способ отбеливания сульфатной целлюлозы // Демин В.А., Герман Е.В., Филатов Б.Н., Павлова И.Н. – Зарегистр. 27. 05. 1996 г.
6. V.A. Demin, E.V.German-Udoratina, T.P.Sherbakova Acid-catalytic and acid-electrophilic activation of lignin before the delignification by hydrogen peroxide // Fifth European workshop on lignocellulosics and pulp "Advances in lignocellulosics chemistry for ecologically friendly pulping and bleaching technologies". Proceedings. University of Aveiro, Portugal, 1998. - P. 137-140.
7. Удоратина Е.В., Демин В.А., Стародубова С.В. Влияние сольволиза на окислительную деструкцию лигнина и целлюлозы // Химия древесины, лесохимия и органический синтез. Труды Коми научного центра УрО РАН, № 162. - Сыктывкар, 1999. - С. 92-96.
8. Удоратина Е.В., Демин В.А. Деструкция лиственной сульфатной целлюлозы в системе "диоксан-вода" // Тез докл. II Республ. науч.-практ. конф. "Интеграция высшего образования и фундаментальной науки в Республике Коми". - Сыктывкар. - 2000. С. 56
9. Удоратина Е.В., Демин В.А. Делигнификация сульфатной целлюлозы в системе "диоксан-вода" // Тез докл. II Республ. науч.-практ. конф. "Интеграция высшего образования и фундаментальной науки в Республике Коми". - Сыктывкар. - 2000. - С. 58.
10. Удоратина Е.В., Демин В.А. Повышение эффективности отбеливания пероксидом водорода // Тез. докл. Межд. конф. "НТП в лесном комплексе". – Сыктывкар, 2000. – С. 233.
11. Удоратина Е.В., Демин В.А. Влияние температуры на кинетику делигнификации сульфатной целлюлозы в системе "диоксан-вода-HCl" // Химия высокомолекулярных соединений, лесохимия и органический синтез. Сб. ст. Коми научного центра, № 167. – Сыктывкар, 2002. – С. 84-88.
12. Удоратина Е.В., Демин В.А. Сольволитическая активация остаточного лигнина сульфатной целлюлозы в среде "этанол-вода-HCl" при отбеливании пероксидом водорода // Химия высокомолекулярных соединений, лесохимия и органический синтез. Сб. ст. Коми научного центра, № 167. – Сыктывкар, 2002. – С. 89-94.
13. Удоратина Е.В., Демин В.А. Исследование полихронной кинетики процесса делигнификации сульфатной целлюлозы в среде водного диоксана // Тез. докл. XXI всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – Московская обл., 2003.

