

В. М. РЕЗНИКОВ, Т. В. СУХАЯ
Белорусский технологический институт

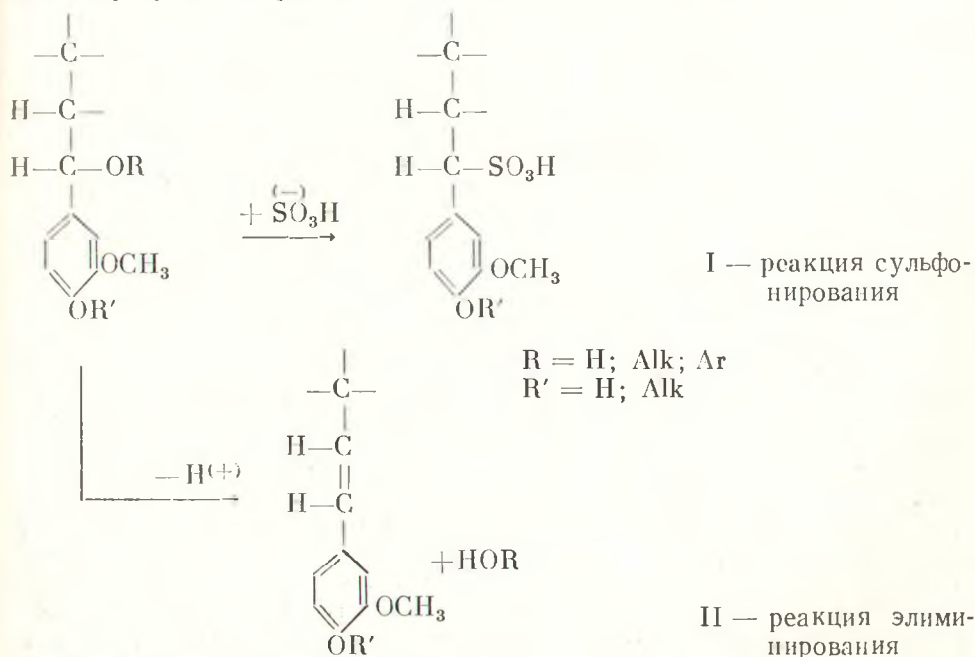
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА КИСЛОТНОЙ ИНАКТИВАЦИИ ЛИГНИНА

Изучена кинетика реакции элиминирования кислотной инактивации лигнина в интервале температур 50—100°С при рН 1,3. Процесс описывается топокинетическим уравнением Колмогорова—Ерофеева. При 50°С он лежит в диффузионной области, с повышением температуры все больше переходит в кинетическую область и при 100°С имеет первый порядок по лигнину. В зависимости от условий эффективные константы скорости изменяются от 0,0002 ч⁻¹ до 0,105 ч⁻¹. Величина эффективной энергии активации для первых 5 ч реакции составляет 20 400 кал, для последующих 5 ч — 30 400 кал. На основании исследования кинетики процесса предложен механизм реакции элиминирования.

Табл. 2, илл. 6, библи. 34 назв.

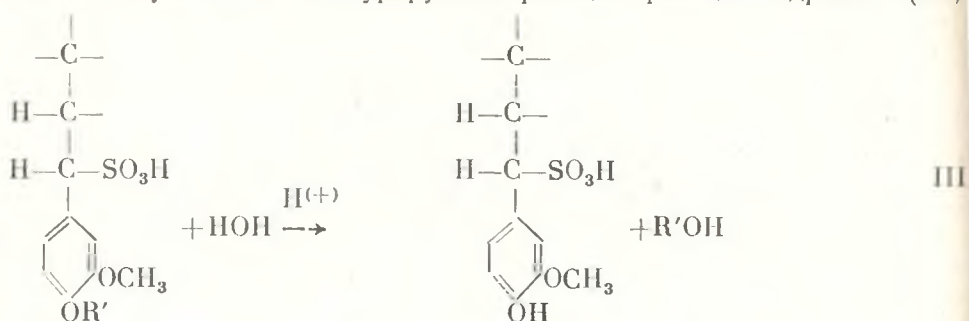
Согласно гипотезе Хегглунда [1], сульфитная делигнификация древесины включает 2 стадии: образование твердой лигносульфоновой кислоты и ее последующий гидролиз.

В дальнейшем стало ясно [2, 3], что на эти две реакции накладывается конкурирующий с ними процесс инактивации лигнина. Нами совместно с И. В. Сенько [4] было показано, что последний также складывается из двух реакций (элиминирования и конденсации), разделенных во времени и протекающих при различных температурах. Таким образом, сульфитная делигнификация может быть представлена четырьмя основными реакциями, соотношение скоростей которых определяет конечный результат варки:

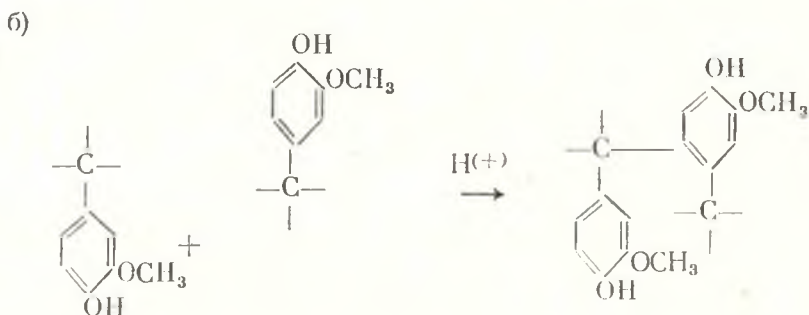
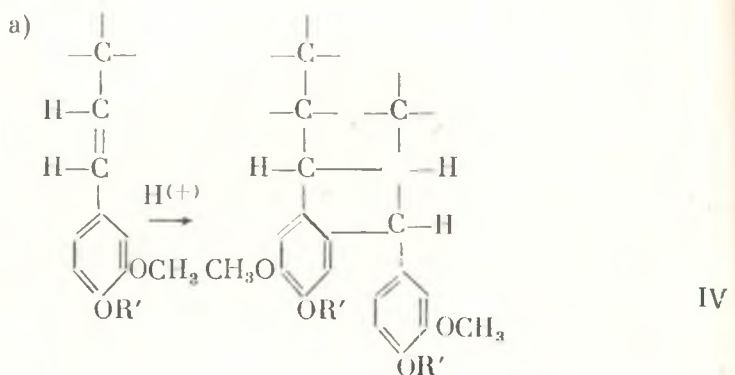


Реакции I и II протекают с достаточно большой скоростью при температурах ниже 100°С и, следовательно, конкурируют в стадии пропитки щепы варочным раствором.

При температурах выше 100°С — в период подъема температуры и конечной стоянки — главным направлением реакции лигнина становятся следующие две конкурирующие реакции: реакция гидролиза (III)



и реакция конденсации (IV), которая может осуществляться, например, следующим образом:



Реакция III характеризует процесс разрушения твердой лигносульфоновой кислоты, приводящий к образованию фрагментов лигниновой полимолекулы, способных растворяться в варочной жидкости.

Реакция IV, напротив, приводит к образованию новых С—С-связей и вместе с тем к возникновению прочной, негидролизуемой сетки. Следовательно, реакции II и IV — нежелательные, тормозящие варку.

Таким образом, нормальная сульфитная варка может быть осуществлена в том случае, если созданы условия, при которых скорости реакций I и III превосходят скорости реакций II и IV. И для того чтобы строго определить оптимальные условия проведения сульфитной варки целлюлозы, в особенности в наиболее ответственном ее пери-

оде — периоде пропитки, необходимо знать соотношение скоростей реакции сульфонирования, гидролиза, элиминирования и конденсации лигнина.

Работы по исследованию кинетики кислотной делигнификации древесины [5—11, 34] были выполнены таким образом, что в них, по существу, изучалась только реакция, протекающая с наименьшей скоростью, — реакция гидролиза твердой лигносульфоновой кислоты.

Мы задались целью в сравнимых условиях произвести кинетическую оценку всех четырех реакций. Здесь представлены результаты изучения кинетики реакции элиминирования лигнина.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы еловых опилок (*Picea excelsa*, 95 лет) весом по 10 г нагревались в стеклянных ампулах с буферной смесью рН 1,3, приготовленной по методике [12]*, для чего ампулы помещались в глицериновую баню, предварительно нагретую до нужной температуры.

По истечении заданного времени ампулы быстро охлаждались и вскрывались по методике, принятой при микроопределении серы по Кариусу [13].

Опилки отделялись от буферного раствора, тщательно промывались до отрицательной реакции промывных вод на хлор-ион и высушивались до воздушносухого состояния. Затем осуществлялась их варка с кислым сульфитным варочным раствором (8,2% всей SO_2 , Na_2O — 1,0%; рН 1,30) по следующему режиму: подъем до 105°C — 2 ч, стоянка при 105°C — 2 ч, подъем до 140°C — 1,5 ч, стоянка при 140°C — 5,5—6 ч.

По окончании варки ампулы быстро и глубоко охлаждались и затем вскрывались. Опилки отделялись от варочного раствора, тщательно промывались и высушивались до постоянного веса в вакууме при 50°C .

В каждой серии варок** одновременно с предгидролизованными опилками варились для сравнения опилки, предварительно не обрабатывавшиеся.

Выход технической целлюлозы из исходной древесины во всех варках составлял 46,0—47,5%.

На рис. 1 приведены кинетические кривые, построенные по данным эксперимента. По оси абсцисс откладывалось время предварительной обработки древесины кислотным буфером, по оси ординат — прирост выхода технической целлюлозы, полученной при варке инактивированных образцов.

Каждая кривая представляет собой результат двух-четырёх параллельных опытов и построена после математической обработки экспериментальных данных.

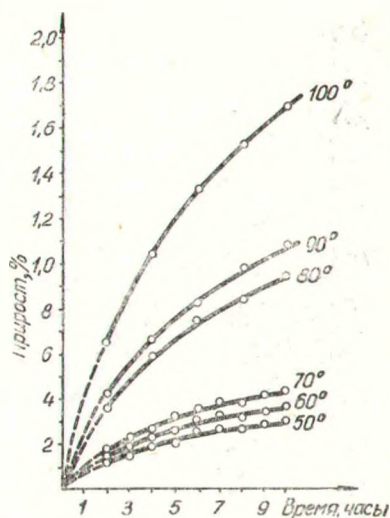


Рис. 1. Прирост выхода технической целлюлозы в зависимости от условий кислотного предгидролиза.

* Кислотная обработка опилок и последующая бисульфитная варка проведены при гидромодуле 10.

** Серия представляет собой варку образцов древесины, обработанных буфером при определенной температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что обработка древесины буфером рН 1,3 при температурах 50—100°С вызывает торможение последующей кислой сульфитной варки, причем с увеличением продолжительности действия буфера на древесину и повышением температуры выход нерастворившегося остатка после варки закономерно увеличивается.

О подобном факте уже сообщалось, например, Маасом [8, 14], Рихтером [15], Н. А. Розенбергером [3], М. Г. Элиашбергом и М. Н. Цыпкиной [16], однако математической обработке полученные ими экспериментальные данные не подвергались.

Как показал Маас [14], при аналогичных исследованиях в диапазоне температур 100—140°С кривые изменения выхода технической целлюлозы в результате предварительной кислотной обработки и содержание лигнина в ней повторяют друг друга. Кроме того, Кэботт и Парвес [17] нашли совершенно аналогичные кинетические закономерности при проведении такого же эксперимента с периодатным лигнином. Таким образом, очевидно, что прирост выхода целлюлозы может служить мерой, характеризующей процесс кислотной инактивации лигнина.

Принимая для расчета кинетических характеристик прирост выхода технической целлюлозы, мы считаем возможным игнорировать участие углеводов в торможении варки. Как отмечено в цитированных выше работах Мааса [8, 14], даже в более жестких условиях предгидролиза количество гемицеллюлоз, перешедших в раствор в результате варки, закономерно увеличивается. К тому же М. И. Чудаковым [18] было установлено, что при температурах 130, 150 и 180°С диоксанлигнин, выделенный в атмосфере азота, лигнин Вильштеттера и модельные вещества 4-окси-3-метоксифенилпропанол-1 и 4-окси-3-метоксипропанон-1

не вступают в конденсацию с фурфуролом — основным и наиболее реакционноспособным продуктом деструкции углеводов.

Обработка экспериментальных данных интегральным методом не дала удовлетворительных результатов. Использование дифференциального метода Вант-Гоффа [19, 20] показало, что порядок реакции меняется как во времени, так и с температурой, принимая значения от 0,5 до 1,5 (рис. 2). Поэтому, хотя в общем процесс инактивации может быть отнесен к реакциям первого порядка, рассчитанные константы скорости реакции и энергия активации должны рассматриваться как некоторые усредненные величины, не носящие характера истинных констант.

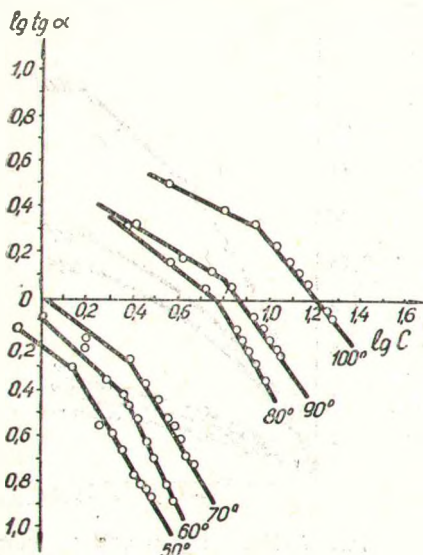


Рис. 2. Зависимость $\lg \operatorname{tg} \alpha$ от $\lg C$.

Учитывая, что все реакции сульфитной делигнификации древесины протекают в гетерогенной среде, для кинетического описания процесса мы попытались использовать топохимическое уравнение Колмогорова—Ерофеева. Это тем более представляет интерес, что в литературе имеются указания на топохимический характер процессов сульфитной варки [21, 22].

Обобщенное топокинетическое уравнение Колмогорова—Ерофеева [23, 24] было выведено и первоначально применялось для исследования

явлений термического разложения кристаллических веществ. Со временем было обнаружено, что с помощью этого уравнения можно описать самые разнообразные топохимические превращения, в том числе и органических соединений [25]. А недавно оно было использовано В. Я. Бытенским, Е. Д. Кузнецовой и Н. И. Кленковой [26] при исследовании кинетики процесса ацетилирования целлюлозы.

При выводе топокинетического уравнения не делалось никаких специальных предположений относительно свойств реагирующей системы, а использовался только принцип отождествления удельной скорости реакции со средней вероятностью реагирования [28].

Поэтому Б. В. Ерофеев считает, что любой механизм, связанный с образованием начальных центров процесса и включающий несколько последовательных стадий (которыми могут быть, например, консекитивные химические реакции), будет вести к этому же топокинетическому уравнению [28]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества;
 k, n — коэффициенты, определяемые графически;
 t — время.

Обычно уравнение (1) применяется в логарифмическом виде:

$$\ln k = \ln [-\ln(1-\alpha)] - n \ln t. \quad (2)$$

Если экспериментальные данные описываются уравнением Колмогорова—Ерофеева, наблюдается прямолинейная зависимость между $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ и $\ln t$. Угол наклона прямой дает коэффициент n , который, согласно Б. В. Ерофееву, должен иметь целочисленное значение. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\ln k$, причем k отождествляется с константой скорости процесса. При расчетах в качестве величины, характеризующей степень превращения, было принято отношение прироста выхода целлюлозы за соответствующий промежуток времени к содержанию лигнина в древесине — 28,0%.

Результаты расчетов по топокинетическому уравнению показаны на рис. 3. Как видно из рис. 3, зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln t$ характеризуется двумя пересекающимися прямыми, причем для всех исследованных температур точка перелома приходится на 5 ч инактивирующей обработки.

В табл. 1 приведены найденные графически значения коэффициента n .

Б. В. Ерофеев предусматривает возможность отклонения n как от прямолинейной зависимости, так и от целочисленного значения [28] и объясняет это сложностью процессов, проходящих через несколько стадий, различающихся пропорциональностью той или иной степени времени.

Другими факторами, усложняющими реакцию, по Б. В. Ерофееву, могут быть, например, неравномерность распределения мест образования начальных центров реакции, их различная природа, диффузионные явления.

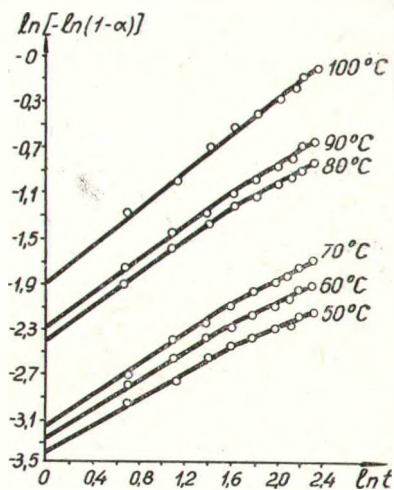


Рис. 3. Зависимость $-\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln t$.

Изменение коэффициента n в зависимости от изменения температуры инактивирующей обработки

Температура, °С	Величина коэффициента n		
	I участок	II участок	средние значения
100	0,904	0,760	0,832
90	0,762	0,655	0,708
80	0,770	0,547	0,658
70	0,694	0,510	0,602
60	0,631	0,450	0,541
50	0,598	0,410	0,504

Не останавливаясь здесь на существовании химических превращений лигнина, могущих вызвать отклонения от прямолинейной зависимости и целочисленности в значениях коэффициента n , рассмотрим участие диффузионных явлений в процессе инактивации лигнина.

Замечено [29—32], что при n , близких и равных 0,5, уравнение Колмогорова—Ерофеева описывает реакции, протекающие в диффузионной области. Во всех случаях, когда $n \geq 1$, процесс проходит в кинетической области. Таким образом, величину $(1-n)$ принято считать мерой «погружения» процесса в диффузионную область.

Найденные нами величины коэффициента n во всех случаях были меньше 1, приближаясь к ней только при 100°-ной инактивирующей обработке. Следовательно, только при этой температуре процесс лежит в кинетической области, однако и здесь еще заметно диффузионное торможение скорости реакции.

Для количественной оценки скорости процесса были рассчитаны значения коэффициентов k , показанные в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Изменение коэффициента k и эффективной константы скорости K в зависимости от изменения температуры инактивирующей обработки

Температура, °С	k		$K, \text{ч}^{-1}$	
	1 ч	5 ч	1 ч	5 ч
100	0,142	0,114	0,105	0,043
90	0,098	0,114	0,036	0,024
80	0,086	0,129	0,032	0,011
70	0,040	0,054	0,007	0,002
60	0,037	0,048	0,004	0,0005
50	0,033	0,043	0,002	0,0002

Как следует из табл. 2, коэффициент k изменяется во времени. На рис. 4 графически показан характер этого изменения для 100°-ной инактивирующей обработки древесины. Поэтому в табл. 2 включены значения k только для наиболее характерных отрезков времени — начала процесса и момента качественного изменения его характера (см. рис. 1).

Для доказательства справедливости уравнения в каждом конкретном случае, кроме непосредственной графической проверки (рис. 3), принято после расчетов n и k подставлять их в уравнение и рассчитывать ход кривой превращения вещества со временем, пользуясь целочисленным значением n , ближайшим к экспериментальным величинам. Вычисленные кривые должны совпадать с экспериментальными данными.

Результаты расчета области применимости уравнения для 100°-ной инактивации представлены на рис. 5. Пунктирная кривая 2 вычислена по уравнению $\ln(1-\alpha) = -kt^n$ для значений $n=1$, $k_1=0,142$ и $k_2=0,114$, характеризующих соответствующие скорости реакции до и после излома кривых.

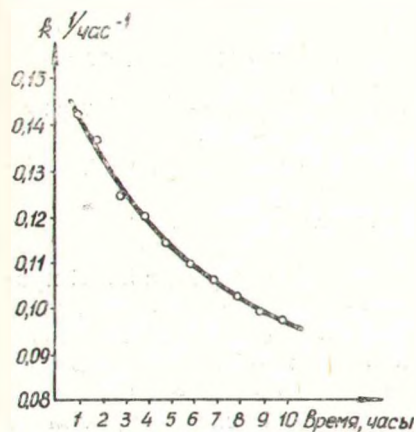


Рис. 4. Изменение k во времени при температуре инактивации 100° С.

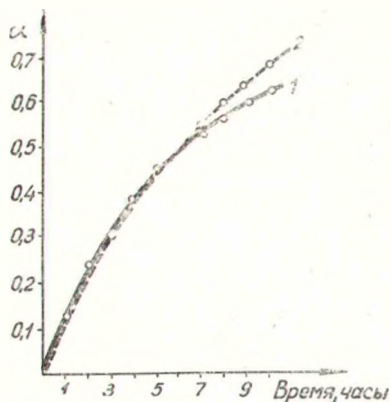


Рис. 5. Область применимости уравнения Колмогорова—Ерофеева для инактивации при 100° С.

Сопоставление рис. 5 и рис. 1 показывает, что теоретическая кривая до 80% превращения хорошо воспроизводит опытные данные. Для других температур были получены аналогичные результаты. Таким образом, на основании проведенного анализа можно утверждать, что уравнение Колмогорова—Ерофеева во всем изученном диапазоне температур удовлетворительно описывает процесс кислотной инактивации лигнина.

При значении $n=1$ получается уравнение, формально идентичное уравнению первого порядка, и так как коэффициент k тогда превращается в эффективную константу скорости, появляется возможность для расчета величины энергии активации процесса.

Однако сопоставлять значения k для сравнения скоростей процесса при разных температурах можно лишь тогда, когда коэффициент n постоянен [29].

В рассматриваемом случае n изменяется как при изменении температуры, так и в пределах каждой температуры (см. рис. 4 и табл. 1).

Г. В. Сакович показал [29], что и в этом случае можно вычислить величину энергии активации, используя эффективную константу скорости реакции, рассчитанную по уравнению, связывающему k с n :

$$K = n k^{\frac{1}{n}}. \quad (3)$$

В табл. 2 приведены значения эффективных констант скорости реакции K , рассчитанных по уравнению (3). На рис. 6 представлена зависимость логарифма эффективной константы скорости реакции от величины, обратной температуре.

Прямые 1 и 2 удовлетворительно характеризуют процесс при времени инактивирующей обработки 1 и 5 ч. Линейный характер зависимости свидетельствует о подчинении процесса уравнению Аррениуса.

Величина эффективной энергии активации вычислялась по уравнению (4):

$$E = 4,57 / \operatorname{tg} \alpha / \xi, \quad (4)$$

где ξ — отношение масштаба на оси абсцисс к масштабу на оси ординат;

α — угол наклона прямой, выражающей зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$.

Для инактивирующей обработки древесины в течение 1 и 5 ч соответственно энергия активации составила 20 400 и 30 400 кал/моль.

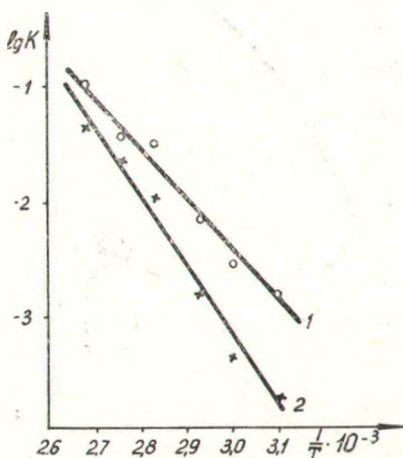


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости от величины, обратной температуре:

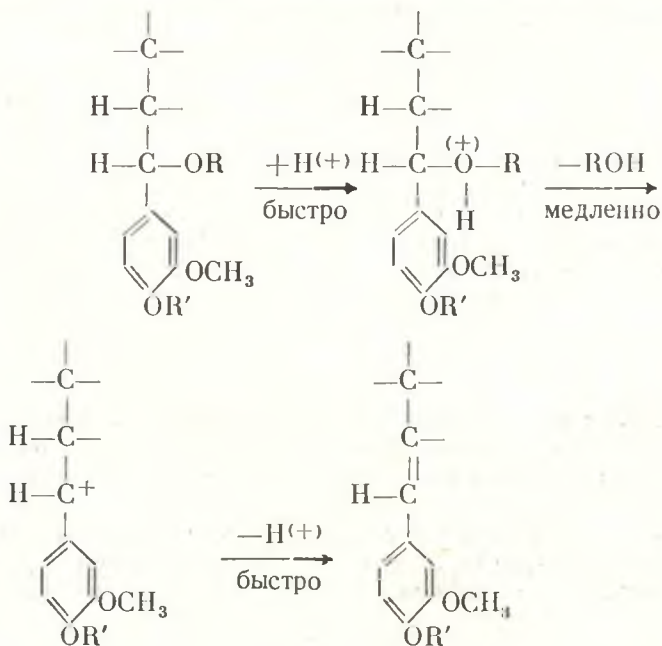
1 — 1 ч инактивации; 2 — 5 ч инактивации.

Таким образом, проведенный кинетический анализ процесса кислотной инактивации лигнина в интервале температур 50—100°С свидетельствует о том, что процесс начиная с 50°С протекает в диффузионной области, т. е. скорость реакции элиминирования обгоняет скорость диффузии. С повышением скорости температуры этих двух процессов сближаются и становятся равными 90°С.

При 100°-ной инактивирующей обработке лимитирующей стадией процесса становится скорость реакции элиминирования, т. е. только при этой температуре полученные кинетические данные могут быть использованы для рассмотрения механизма собственно химических превращений лигнина.

Обнаружение факта, что реакция элиминирования соответствует первому порядку, позволяет рассматривать ее как реакцию E_1 , протекающую через стадию образования карбоний-катиона.

Соответствующий механизм представлен на схеме:



Кинетический анализ первой стадии процесса инактивации лигнина позволил экспериментально проверить гипотезу Клейнерта о торможении варки вследствие так называемой коалесценции лигнина [33].

По Клейнерту, именно в области температур выше 80°C лигнин претерпевает коалесценцию, вследствие чего его реакционная поверхность снижается и происходит замедление диффузии реагента в толщу лигнина.

Между тем, как показано выше, именно после температуры 80°C скорость диффузии перестает лимитировать суммарную скорость процесса и реакция инактивации переходит в кинетическую область.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакции элиминирования процесса кислотной инактивации лигнина в интервале температур $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$. Показано, что она описывается топокинетическим уравнением Колмогорова—Ерофеева.

2. Найдено, что процесс при 50°C лежит в диффузионной области и с повышением температуры все больше переходит в кинетическую область.

3. Показано, что константы скорости реакции и энергия активации изменяются с температурой и во времени. Поэтому для описания процесса было введено понятие эффективной константы скорости реакции, что позволило рассчитать эффективную энергию активации процесса. Последняя для интервала времени до и после 5 ч реакции составляет 20 400 и 30 400 кал/моль соответственно.

4. На основании исследования кинетики процесса предложен механизм реакции элиминирования.

5. В результате кинетического анализа процесса инактивации показана несостоятельность гипотезы торможения варки вследствие коалесценции лигнина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hägglund E. — Цит. по Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1962, стр. 620.
2. Corey A. J., Calhoun J. M. — Canad. J. Res., 1937, 4, 168.
3. Розенбергер Н. А. — Бум. пром-сть, 1961, 12.
4. Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В. — В сб.: Химия древесины, 2. Рига, 1968, стр. 67.
5. Arrenius S. — Zellstoff u. Papier, 1924, 8, 182; Papierfabrikant, 1926, 45, 684.
6. Schmidt-Nielsen S. — Papier J., 1923, 16, 17; 1926, 24, 304.
7. Staugeland E. — Papier J., 1932, 16, 170; 18, 193; 20, 214; 24, 272.
8. Corey A. J., Maas O. — Canad. J. Res., 1935, 9, 149; 1936, 9, 336; Calhoun J., Yorston F., Maas O. — Canad. J. Res., 1937, 9, 457; 1939, 4, 121; Maas O. — Paper Industr., 34, 1952, 607.
9. Goldfinger G. — Paper Trade J., 112, 1941, 289.
10. Senzyu R., Sacata J., Nishida K. — J. Japan. Tappi, 1954, 1, 566.
11. Yean W., Ross J., Vroom K. — Pulp Paper Mag. Canada, 1957, 7, 197.
12. Краткий справочник по химии. Киев, 1962, стр. 455.
13. Гаттерман Л., Виланд Г. Практические работы по органической химии. М., 1949.
14. Corey A. J., Calhoun J. M., Maas O. — Canad. J. Res., 1937, 4, 168.
15. Richter G. — Pulp Paper Mag. Canada, 22, 1948, 48.
16. Элиашберг М. Г., Цыпкина М. Н. — Труды ЦНИИБ, 1956, вып. 41.
17. Cabott I. M., Purves C. B. — Pulp Paper Mag. Canada, 37, 1956, 151.
18. Чудаков М. И. и др. — Труды ВНИИГС, 14, 1965, 249.
19. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М., 1961.
20. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. М., 1966.
21. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., 1962.
22. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. М.—Л., 1956.
23. Колмогоров А. Н. — Изв. АН БССР, сер. матем., 1937, 3, 355.
24. Ерофеев Б. В. — ДАН, 52, 1946, 515.

25. Ерофеев Б. В., Соколова Н. Д. Таблицы для расчетов по топокинетическому уравнению. Минск, 1962.
26. Бытенский В. Я., Кузнецова Е. Д., Кленкова Н. И. — ЖПХ, 34, 1966, 185.
27. Ерофеев Б. В. — ДАН, 52, 1946, 515.
28. Ерофеев Б. В. — Изв. АН БССР, 1950, 4, 137.
29. Сакович Г. В. — Уч. зап. Томского гос. ун-та им. Куйбышева, 1955, 26, 103.
30. Белькевич и др. — Изв. АН БССР, 1948, 6, 145.
31. Казеев С. А. Кинетические основы металлургических процессов. Л., 1946.
32. Павлюченко М. М., Лазерко Г. Н. — ЖФХ, 28, 1954, 102.
33. Kleinert T. N. — Holzforschung, 18, 1964, 139; Kleinert T. N., Marracini L. M. — Tappi, 47, 1964, 609; 48, 1965, 110.
34. Розенбергер Н. А., Напханенко З. С. — Бум. пром-сть, 1967, 6, 3.