

УДК 634.0.813.6:542.943:546.215

М. В. Латош, А. Д. Алексеев, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ
И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА2. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ
ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ¹

Важной особенностью делигнификации древесины перекисью водорода в кислой среде является высокая стабильность H_2O_2 при рН ниже 7. Возможность получения целлюлозы путем обработки древесины перекисью водорода показана В. М. Никитиным и В. М. Скачковым [2]. Для проведения процесса делигнификации с ощутимой скоростью необходимо использовать, как показали эти авторы, растворы H_2O_2 высокой концентрации. Так, для одноступенчатой делигнификации применяется пергидроль, а при двухступенчатом процессе, в котором первая ступень — окисление, а вторая — обработка содой или щелочью, использовались 20—25%-ные растворы H_2O_2 .

Органические и неорганические кислоты катализируют реакции окисления с участием перекиси водорода. H_2O_2 , взаимодействуя с ними, образует надкислоты, которые являются одной из форм активированного кислорода и способны со значительной скоростью вступать в реакции с лигнином, приводя к его глубокой деструкции. Однако использование в качестве катализатора кислот, координирующим атомом которых являются неметаллы, например С, S и т. д., эффективно только при их высокой концентрации в растворе [3]. В настоящей работе исследована возможность глубокой делигнификации древесины перекисью водорода в присутствии катализатора — неорганической кислоты или ее соли, имеющей координирующим атомом металл переменной валентности.

Древесным сырьем служили предварительно экстрагированные спиртобензольной смесью опилки тополя, размером 0,16—0,20 мм. Перекись водорода марки «х.ч.» очищали вакуумной перегонкой, а ее растворы готовили на бидистилляте. Окисление древесины перекисью водорода осуществляли в автоклаве (объем 80 см³), снабженном вкладышем и уплотнительной прокладкой из тефлона. В тефлоновый вкладыш помещали 2,5 г опилок и заливали их водным раствором H_2O_2 заданной концентрации, содержащим катализатор. Автоклав погружали в термостат и выдерживали при заданной температуре. По истечении времени варки содержимое автоклава выгружали на взвешенный стеклянный фильтр, промывали горячей водой до рН 5,5—6,0, высушивали и определяли выход целлюлозы. Содержание лигнина в древесных остатках определяли по методу Попова [4], а степень полимеризации целлюлозы — по вязкости ее растворов в железовиннонатриевом комплексе (ЖВНК) [5].

Термическое разложение перекиси водорода в жидкой фазе осуществляли в тефлоновом сосуде, который помещали в автоклав, оснащенный пробоотборником (рис. 1). Автоклав термостатировали и через определенные интервалы времени, открывая запорный вентиль 7, отбирали пробу H_2O_2 , составляющую 5% от объема раствора в автоклаве. Концентрацию H_2O_2 определяли йодометрически [6].

Из табл. 1 видно, что при температуре 150°С перекись водорода и без катализатора окисляет древесину (опыт 1), но глубокой делигнификации при этом не происходит (несмотря на низкий выход дре-

¹ Сообщение 1 см. [1].

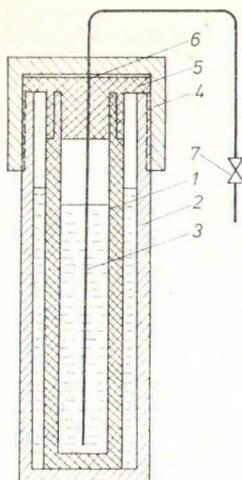


Рис. 1. Автоклав для исследования кинетики термического разложения перекиси водорода: 1 — тефлоновый стакан; 2 — металлический корпус автоклава; 3 — пробоотборник (тефлоновая трубка $\varnothing 0,5$ мм); 4 — крышка автоклава; 5 — тефлоновая пробка; 6 — уплотнительная резиновая шайба; 7 — запорный вентиль.

весного остатка — 48,3%, содержание лигнина в нем составило 15%). При температуре ниже 100°C окисление древесины перекисью водорода с ощутимой скоростью не протекает (опыт 2). Введение катализатора в количестве 10% от массы абсолютно сухой древесины обеспечивает получение целлюлозы с высоким выходом и низким содержанием лигнина (опыты 3—8), при этом повышение температуры процесса позволяет снизить концентрацию катализатора. Отсюда вытекает необходимость определения верхнего предела температуры, при котором еще может быть реально осуществим одноступенчатый процесс каталитической делигнификации древесины перекисью водорода. Нами была изучена кинетика термического разложения 10,6%-ных водных растворов H_2O_2 в присутствии катализатора и без него. Катализатором служила вольфрамовая кислота — одна из наиболее перспективных для практического применения [7].

Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых разложения H_2O_2 и в присутствии катализатора, и без него имели линейный характер, что позволило рассчитать эффективные константы скорости процесса по уравнению реакции первого порядка

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_0}{c},$$

где c_0 — исходная концентрация H_2O_2 ;

t — время реакции;

c — текущая концентрация H_2O_2 .

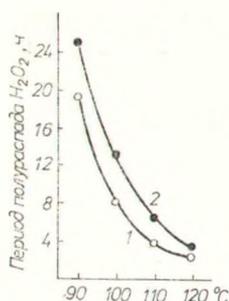
Таблица 1

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВСИНЫ ТОПОЛЯ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ И БЕЗ НИХ*

№ опыта	Условия окисления			Результаты		
	Катализатор	Концентрация катализатора, % от а. с. д.	pH окислительного р-ра	Температура варки, $^\circ\text{C}$	Выход древесного остатка, %	Содержание лигнина в древесном остатке, %
1	—	0,0	5,5	150	48,3	15,0
2	—	0,0	5,5	95	Сплошной непровар	22,5
3	Вольфрамовая к-та	0,1	4,0	150	54,2	7,0
4	Молибденовая к-та	10,0	1,3	95	63,0	1,1
5	Паравольфрамат аммония	10,0	3,0	95	80,6	7,0
6	Натрий фосфорновольфрамвокислый	10,0	1,4	95	66,5	3,5
7	Фосфорновольфрамвая к-та	10,0	1,3	95	67,4	2,4
8	Фосфорномолибденовая к-та	10,0	1,3	95	72,0	4,5

* Продолжительность варки 1 ч, гидромодуль 1 : 5.

Рис. 2. Изменение периода полупревращения H_2O_2 в зависимости от температуры в присутствии катализатора (1) и без него (2).



Результаты расчетов представлены в табл. 2. В присутствии $3,78 \cdot 10^{-3}\%$ катализатора скорость разложения H_2O_2 при всех изучаемых температурах возрастает в 1,3—1,6 раза. Увеличение концентрации катализатора от $3,78 \cdot 10^{-3}\%$ до $9,42 \cdot 10^{-2}\%$ не оказывает существенного влияния на скорость разложения H_2O_2 .

Полулогарифмические зависимости эффективной константы скорости от температуры во всех случаях хорошо описываются уравнением Аррениуса, что позволило рассчитать активационные параметры реакции разложения H_2O_2 . Эффективную энергию активации находили обработкой аррениусовских анаморфоз методом наименьших квадратов [8]. Энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйрига [9]. Сравнение термодинамических параметров реакции показывает, что ускорение разложения H_2O_2 катализатором происходит за счет выигрыша в энтропии активации. С увеличением концентрации катализатора энергия активации разложения H_2O_2 возрастает. Это весьма важная особенность, которая позволяет использовать катализатор в широком интервале концентраций и температур, не вызывая интенсивного разложения H_2O_2 . Последнее необходимо иметь в виду при подборе катализаторов гетерофазных процессов окисления с участием перекиси водорода, к которым относится и варка древесины.

На рис. 2 показана зависимость периода полураспада H_2O_2 от температуры. Для построения графика взяты значения периодов полураспада, рассчитанные как среднеарифметические для изученного диапазона концентраций катализатора. Применение перекиси водорода при температурах выше $120^\circ C$, как видно из рис. 2, не представляет интереса, так как время ее жизни будет невелико и при окислении древесины большая часть перекиси будет непроизводительно разлагаться с выделением молекулярного кислорода. Исходя из этого, мы исследовали влияние концентрации катализатора и перекиси водорода на степень делигнификации древесины и выход целлюлозы при следующих условиях: температура $120^\circ C$, продолжительность варки 2 ч, гидромо-

Таблица 2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 В ЖИДКОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ*

Концентрация вольфрамовой кислоты, %	Константы скорости разложения H_2O_2 ($K \cdot 10^6, c^{-1}$) при температуре				E , кДж/моль	$\frac{\Delta S^\ddagger \cdot D_j}{\text{моль} \cdot ^\circ C}$	$\frac{\Delta H^\ddagger}{\text{кДж/моль}}$
	$90^\circ C$	$100^\circ C$	$110^\circ C$	$120^\circ C$			
0	0,76	1,5	3,0	6,1	80,3	-131,0	77,0
$0,378 \cdot 10^{-2}$	0,97	2,5	4,4	9,6	86,2	-114,2	82,8
$1,017 \cdot 10^{-2}$	0,73	2,1	5,2	8,8	97,5	-84,9	94,1
$4,890 \cdot 10^{-2}$	1,00	2,6	5,4	14,3	103,3	-66,1	100,0
$9,420 \cdot 10^{-2}$	—	—	3,6	8,7	105,9	-64,0	102,5

* Энтропия и энтальпия активации рассчитаны для $120^\circ C$.

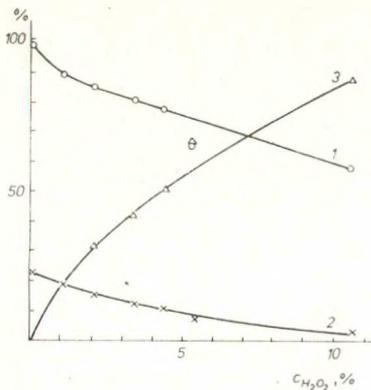


Рис. 3. Влияние начальной концентрации перекиси водорода на делигнификацию древесины тополя в присутствии вольфрамовой кислоты (0,05% WO_3) (температура варки $120^\circ C$, продолжительность 2 ч): 1 — выход древесного остатка; 2 — содержание лигнина в древесном остатке; 3 — степень делигнификации.

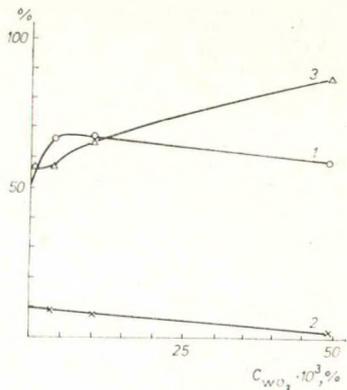


Рис. 4. Зависимость делигнификации древесины тополя при окислении 10,6%-ной H_2O_2 от концентрации вольфрамовой кислоты (температура варки $120^\circ C$, продолжительность 2 ч): 1 — выход древесного остатка; 2 — содержание лигнина в древесном остатке; 3 — степень делигнификации.

дуль 1 : 10. Результаты варок (рис. 3 и 4) свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации катализатора и H_2O_2 степень делигнификации возрастает. При этом в присутствии катализатора увеличивается селективность процесса окисления. В выбранных условиях получается целлюлоза с содержанием лигнина не более 3%, если использовать для каталитической делигнификации водные растворы H_2O_2 концентрацией 10,6% с добавкой 0,05% вольфрамовой кислоты.

На основании результатов выполненных исследований проведен отбор факторов и их значений на нулевых уровнях для осуществления последовательного симплекс-планирования с целью приближения варьируемых параметров к экстремальным.

В качестве независимых переменных рассмотрены четыре фактора: X_1 — концентрация H_2O_2 , %; X_2 — концентрация катализатора, %; X_3 — температура, $^\circ C$; X_4 — время варки, мин. Варку проводили при постоянном гидромодуле 1 : 10. При движении в область оптимума основное внимание уделялось минимизации критерия Y_1 — содержания лигнина в целлюлозе, %. Вместе с тем контролировали также Y_2 — выход целлюлозы, %; Y_3 — концентрация остаточной H_2O_2 , % и Y_4 — степень полимеризации (СП).

Значения центра эксперимента X_i^0 и шагов варьирования λ_i сведены в табл. 3.

Координаты вершин исходного симплекса в кодированном виде, которые задают условия пяти первых экспериментов, взяты из работы [10].

Таблица 3

ЗНАЧЕНИЯ УРОВНЕЙ ФАКТОРОВ И ШАГОВ ВАРЬИРОВАНИЯ

Факторы	X_i^0	λ_i
X_1 , %	3	1
X_2 , %	0,05	0,01
X_3 , $^\circ C$	120	2
X_4 , мин	120	20

Натуральные значения условий эксперимента исходного плана и соответствующие им значения параметров оптимизации приведены в табл. 4 (опыты 1—5).

Движение в факторном пространстве приводит в точку 11. Древесный остаток, полученный в этом опыте, растворяется в ЖВНК. В опытах 17 и 18 цель достигнута и получена целлюлоза с содержанием лигнина $\sim 1\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПЛАНИРОВАНИЯ ПО СИМПЛЕКСНОМУ МЕТОДУ

№ опыта	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4^*
1	3,80	0,0546	120,6	125,0	10,2	73,2	1,20	—
2	2,20	0,0546	120,6	125,0	13,7	81,5	0,20	—
3	3,00	0,0409	120,6	125,0	14,0	81,6	0,50	—
4	3,00	0,0500	118,1	125,0	14,5	83,3	0,70	—
5	3,00	0,0500	120,0	100,0	14,9	84,4	0,70	—
6	3,00	0,0500	120,0	150,0	12,7	74,0	0,20	—
7	3,00	0,0500	122,8	137,5	12,1	75,3	0,20	—
8	3,00	0,0637	121,4	143,8	12,1	74,0	0,09	—
9	4,20	0,0546	121,8	153,2	9,7	71,7	0,90	—
10	4,00	0,0615	123,3	129,8	8,7	68,0	0,70	—
11	4,50	0,0672	120,8	138,4	6,9	67,0	1,20	382
12	5,25	0,0553	121,9	129,4	5,8	64,4	1,50	430
13	5,20	0,0647	123,3	150,4	3,4	59,1	0,90	457
14	5,30	0,0698	122,9	120,8	5,2	63,0	1,30	370
15	6,20	0,0670	121,2	139,7	2,9	60,2	1,70	296
16	6,60	0,0612	123,9	131,8	1,6	57,0	1,90	370
17	6,40	0,0761	123,8	142,0	1,0	53,4	1,40	430
18	7,00	0,0647	123,2	161,2	1,0	54,7	1,10	302

* Образцы, полученные в опытах 1—10, частично растворяются в ЖВНК, степень растворимости находится в пределах 93—97%.

Увеличение концентрации перекиси водорода (опыт 16) или же времени варки (опыт 18) приводит к снижению СП целлюлозы. Поэтому для дальнейшего исследования механизма окисления компонентов древесины были приняты условия, приближенные к условиям опыта 17: концентрация H_2O_2 и катализатора 6,5% и 0,075% соответственно, температура варки 124°С, время варки 140 мин.

Таким образом установлено, что глубокая делигнификация лиственной древесины возможна при варке ее с разбавленными водными растворами перекиси водорода, содержащими катализатор — кислоту или ее соль, координирующим атомом которой является металл переменной валентности. При этом с увеличением концентрации перекиси водорода и катализатора возрастает степень делигнификации древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 1. Превращения перекиси водорода при окислении древесины в щелочной среде. — Химия древесины, 1980, № 2, с. 38—42.
2. Никитин В. М., Скачков В. М. О делигнификации осиновой древесины перекисью водорода. — Химия древесины, 1968, вып. 2, с. 43—45 (Рига).
3. Никитин В. М., Васильев Н. И. Способ выделения целлюлозы из древесины. — Химия древесины, 1971, вып. 7, с. 79—81 (Рига).
4. Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьева Ю. П. Количественный химический анализ растительного сырья. М., 1968. 59 с.
5. Оболенская А. В., Шеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 411 с.
6. Шамб У. К., Сттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. Под ред. А. И. Горбанева. Пер. с англ. М., 1958. 578 с.
7. Вольнов И. И. Современные воззрения на природу неорганических перекисных соединений. М., 1977. 63 с. (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Химия», вып. 8).
8. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1978. 367 с.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер. с англ. М., 1976. 541 с.
10. Пен Р. З., Менчер Э. М. Статистические методы в целлюлозно-бумажном производстве. М., 1973. 119 с.

Поступило 11 V 1979