

УДК 634.0.861.16:547.992

М. А. Зильбергейт, Б. С. Симхович, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

7. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА¹

Для описания кинетики процессов делигнификации древесины используется целый ряд кинетических уравнений. Среди них уравнения, применяемые для описания кинетики гомогенных реакций [2], процессов разложения твердых тел [3] и ряд других, учитывающих физические особенности реакций, протекающих в твердой фазе [4]. Критерием применимости той или иной модели для описания кинетических данных является, с одной стороны, степень адекватности модели, с другой — физическое соответствие предлагаемой модели и изучаемого явления [5]. Древесина как объект кинетического исследования в силу целого ряда ее физических и химических особенностей столь сложна, что ни один из перечисленных выше приемов обработки экспериментальных данных не дает однозначного результата, и поэтому в ряде случаев они могут дополнять друг друга.

Целью настоящей работы был выбор уравнения для оптимального описания кинетики процесса делигнификации древесины хвойных и лиственных пород водными растворами 75%-ной уксусной кислоты.

Делигнификацию опилок (фракция размером меньше 0,25 мм), предварительно обессмоленных спиртобензольной смесью, проводили в автоклавах из нержавеющей стали, используя 75%-ную уксусную кислоту. Время начала процесса отмечали по достижению заданной температуры внутри автоклава. После завершения варки опилки промывали на фильтре 75%-ной уксусной кислотой, затем водой, 2%-ным раствором NaOH, опять водой, 1%-ным раствором уксусной кислоты и вновь водой до нейтральной реакции. В древесных остатках определяли содержание лигнина по методу Класона в модификации Комарова [6], для лиственных пород определяли и содержание кислоторастворимого лигнина спектрофотометрическим методом по [7]. При этом принимали коэффициент удельного поглощения равным $20 \text{ л}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

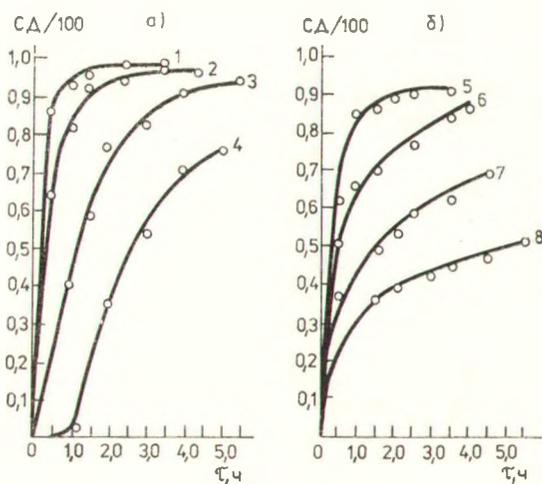


Рис. 1. Кинетические кривые делигнификации древесины березы (а) и ели (б) 75%-ной уксусной кислотой при температуре 160°C (1), 150°C (2), 140°C (3), 130°C (4), 175°C (5), 165°C (6), 155°C (7), 145°C (8).

Обозначения на рис. 1—10 одинаковые.

¹ Сообщение 6 см. [1].

Таблица 1

СОДЕРЖАНИЕ ОСТАТОЧНОГО ЛИГНИНА В ДРЕВЕСНЫХ
ОСТАТКАХ ПОСЛЕ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ
75%-НОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Температура варки, °С	Время варки, ч	Содержание, %	
		лигнина Класона	КРЛ
Древесина березы			
160	0,5	4,20	0,75
	1,0	1,85	0,36
	1,5	1,04	0
	2,5	0,77	0
	3,5	0,74	0
150	0,5	7,99	3,65
	1,0	4,66	1,80
	1,5	3,03	0
	2,5	1,95	0
	3,5	1,32	0
140	0,5	10,40	7,02
	1,0	9,28	4,09
	1,5	6,68	1,23
	2,0	5,40	0,63
	3,0	3,38	0
	4,0	2,11	0
Древесина осины			
160	0,5	4,26	0
	1,0	2,17	0
	1,5	1,66	0
	2,5	1,14	0
	3,5	1,04	0
150	0,5	9,66	1,94
	1,0	4,21	0,96
	1,5	3,90	0
	2,5	2,75	0
	3,5	2,24	0
	4,5	1,68	0
140	1,0	9,86	2,72
	1,5	7,53	1,30
	2,0	6,42	0
	3,0	4,75	0
	4,0	3,50	0
	5,0	3,00	0

Из данных табл. 1, где представлены результаты определения кислоторастворимого лигнина (КРЛ) в остатках после варки опилок березы и осины, следует, что с повышением температуры и увеличением продолжительности варки доля КРЛ резко падает. Это дает основание полагать, что в процессе варки лигнина претерпевает превращения, приводящие к изменению его реакционной способности. В гидролизатах древесных остатков от варок хвойных пород КРЛ не обнаружен.

На рис. 1—10 представлены кинетические кривые варки опилок ели и березы в интервале температур 130—175°C, вид кинетических кривых варки опилок сосны и осины аналогичен, поэтому на рисунках они не приводятся.

Одним из распространенных формальных способов обсчета кинетических кривых является представление исходных данных в виде зависимости между логарифмом скорости реакции и логарифмом концентрации субстрата. Этот прием обработки хотя и не приводит к получению точных данных из-за того что скорость реакции находится гра-

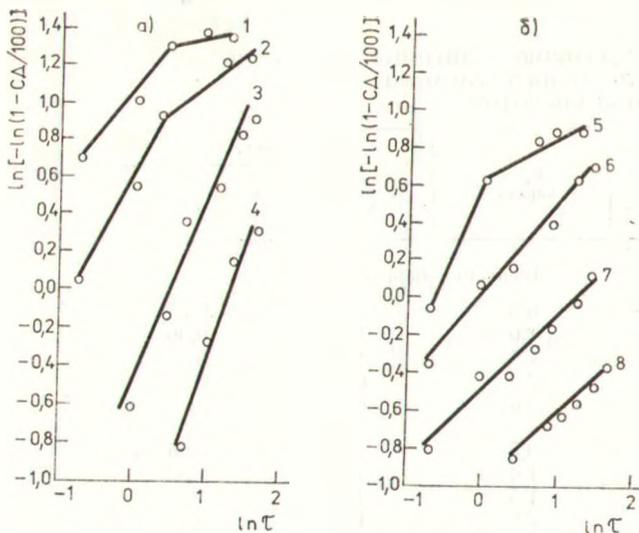


Рис. 2. Кинетические анаморфозы реакции делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой в координатах уравнения Колмогорова—Ерофеева.

фическим методом, но позволяет получить первые кинетические оценки параметров процесса. В табл. 2 приведены результаты обсчета кинетических кривых этим способом. Как следует из полученных данных, в процессе, описываемом кинетическими кривыми в координатах $\ln W - \ln C$, выделяются две стадии — быстрая с порядком реакции, близким к первому, и медленная с порядком реакции 2—3,5. При делигнификации древесины лиственных пород первый порядок реакции соблюдается во всем исследованном интервале температур, что указывает на простое течение процесса, т. е. на то, что конденсационные превращения в этом случае протекают много медленнее, чем реакции гидролитической деструкции лигнина. В случае делигнификации хвойных пород первый порядок реакции проявляется лишь при температурах выше 155°C , и, следовательно, только при этих температурах реакции деструкции лигнина протекают значительно быстрее реакций его конденсации.

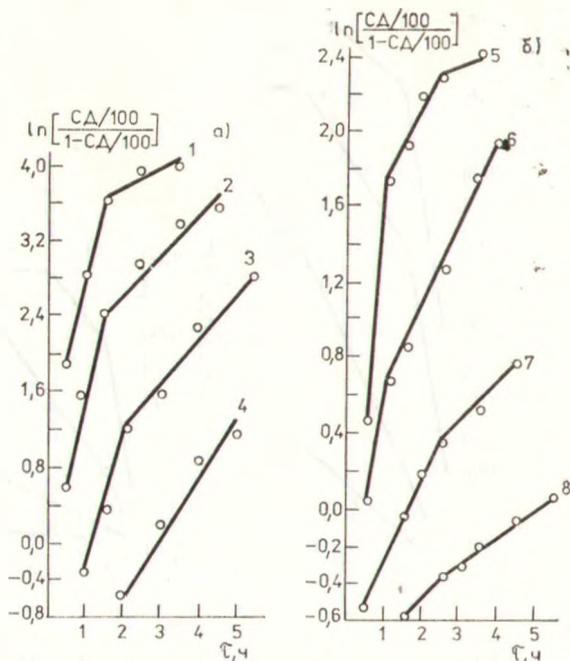
Для описания кинетических превращений лигнина довольно часто используют приемы обработки данных, характерные для описания топочимических реакций [7]. Наиболее широкое распространение получило уравнение Колмогорова—Ерофеева. Наличие изломов на кривых

Таблица 2

КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ КРИВЫХ В КООРДИНАТАХ $\ln W - \ln C$

Порода древесины	Температура варки, $^{\circ}\text{C}$	Порядок реакции		Константа скорости	
		n_I	n_{II}	$\ln K_I$	$\ln K_{II}$
Ель	175	$\approx 1,0$	3,5	-2,4	-6,0
	165	$\approx 1,0$	2,5	-3,2	-6,5
	155	3,5	—	-9,5	—
	145	4,8	—	-13,0	—
Сосна	175	$\approx 1,0$	3,2	-2,4	-4,7
	165	$\approx 1,0$	3,0	-3,0	-8,0
	155	2,5	—	-8,5	—
	145	3,2	—	-11,7	—
Осина	160	$\approx 1,0$	3,0	-2,3	-6,4
	150	$\approx 1,0$	2,6	-3,2	-6,8
	140	$\approx 1,0$	2,8	-4,2	-8,8
Береза	160	$\approx 1,0$	2,4	-3,0	-4,8
	150	$\approx 1,0$	1,9	-3,6	-5,5
	140	$\approx 1,0$	2,5	-4,8	-8,1

Рис. 3. Кинетические анаморфозы реакции делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой в координатах уравнения Праута—Томпкинса.



в координатах уравнения Колмогорова—Ерофеева принято относить к переходу реакции в область, контролируемую скоростью диффузии [7, 8]. В настоящей работе нами для обчета экспериментальных данных наряду с уравнением Колмогорова—Ерофеева использован ряд других топохимических уравнений, наиболее часто употребляемых при описании твердофазных реакций: Праута—Томпкинса, Гистлинга—Браунштейна, трехмерной диффузии, сжимающего объема, степенного закона, экспоненциального закона. Как видно из рис. 2—8, на анаморфозах кинетических кривых имеются изломы, следовательно, использованные уравнения не позволяют полностью описать экспериментальные данные.

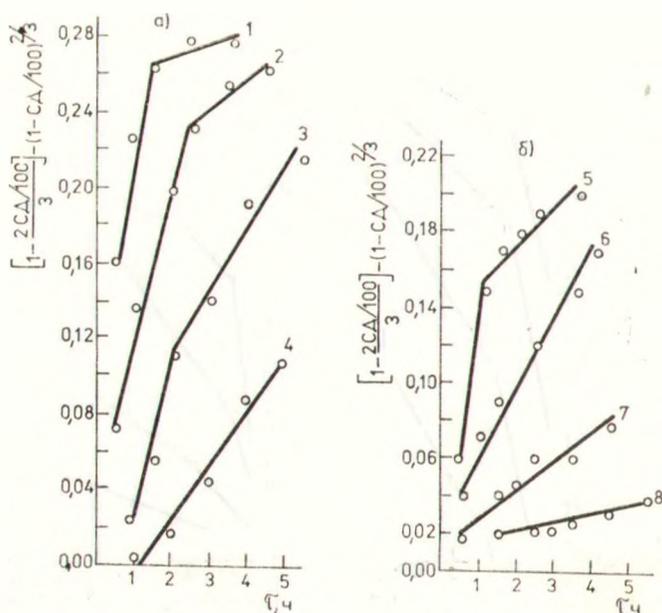


Рис. 4. Кинетические анаморфозы реакции делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой в координатах уравнения Гистлинга—Браунштейна.

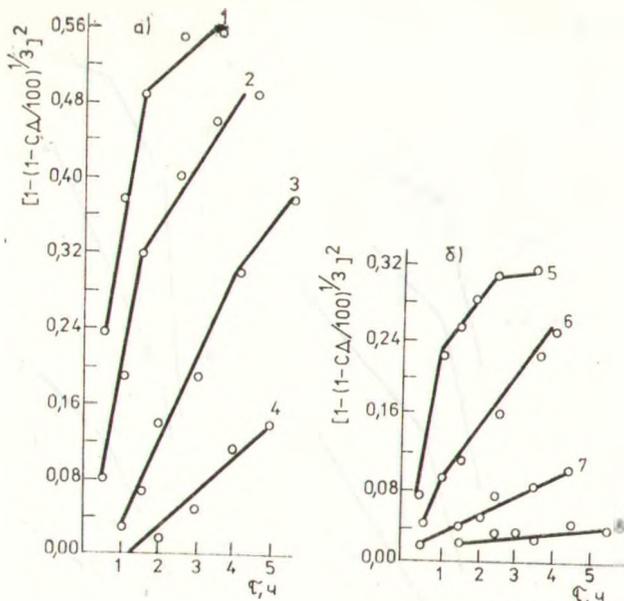


Рис. 5. Кинетические анаморфозы реакции делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой в координатах уравнения трехмерной диффузии.

Результаты обработки экспериментальных данных методом полихронной кинетики (рис. 9) показывают, что уравнение полихронной кинетики, так же как и топохимические уравнения, рассмотренные выше, не позволяет удовлетворительно описать весь эксперимент. Неудовлетворительное описание эксперимента для лиственных пород, возможно, связано с тем, что процесс их делигнификации не сопровождается явлением кинетической остановки.

Наиболее полно описать данные эксперимента можно, используя модифицированное уравнение Праута—Томпкинса (рис. 10):

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = A \ln \tau + B,$$

которое было выведено для цепного разветвленного процесса с учетом того, что с увеличением продолжительности реакции константа ветвле-

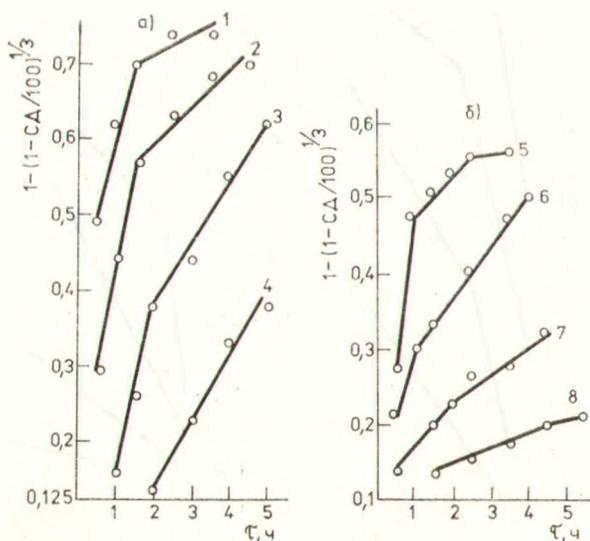


Рис. 6. Кинетические анаморфозы реакции делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой в координатах уравнения сжимающегося объема.

Рис. 7. Кинетические анаморфозы реакции делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой в координатах уравнения степенного типа.

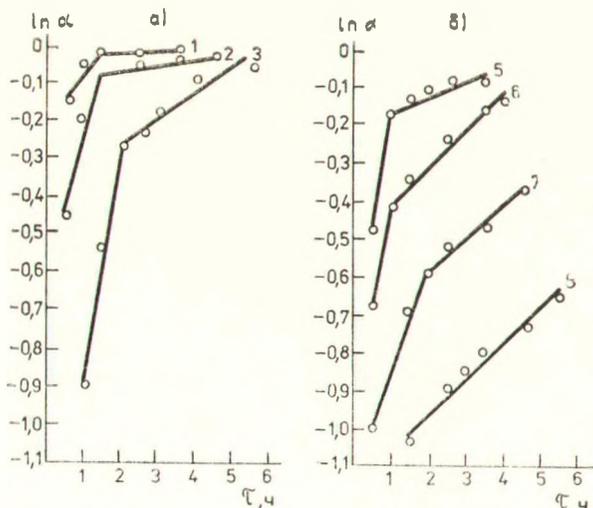


Рис. 8. Кинетические анаморфозы реакции делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой в координатах уравнения экспоненциального типа.

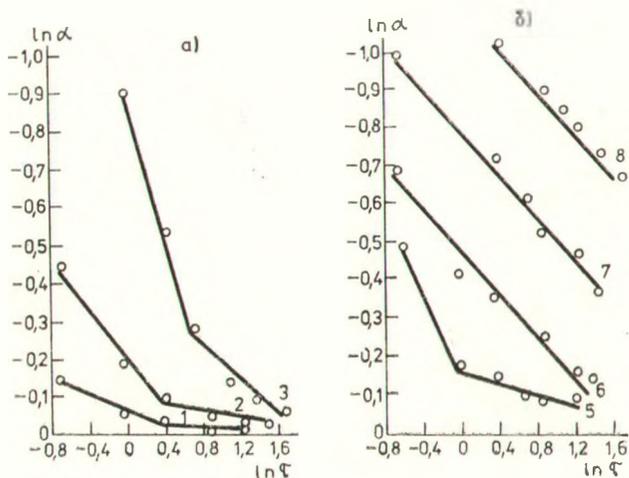
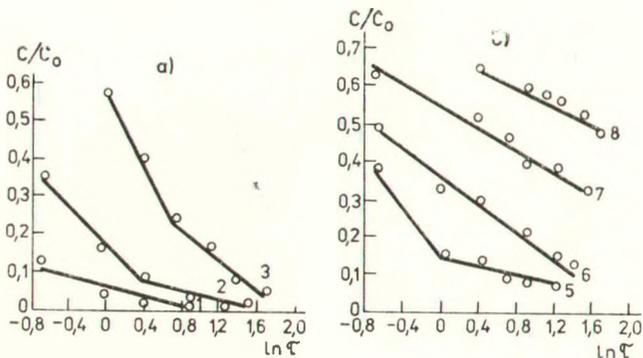


Рис. 9. Кинетические анаморфозы реакции делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой в координатах уравнения полихронной кинетики.



ния уменьшается. Аналогом такого процесса при делигнификации могут служить развитые ранее одним из нас представления об инактивации лигнина в процессе гидролитической деструкции [9].

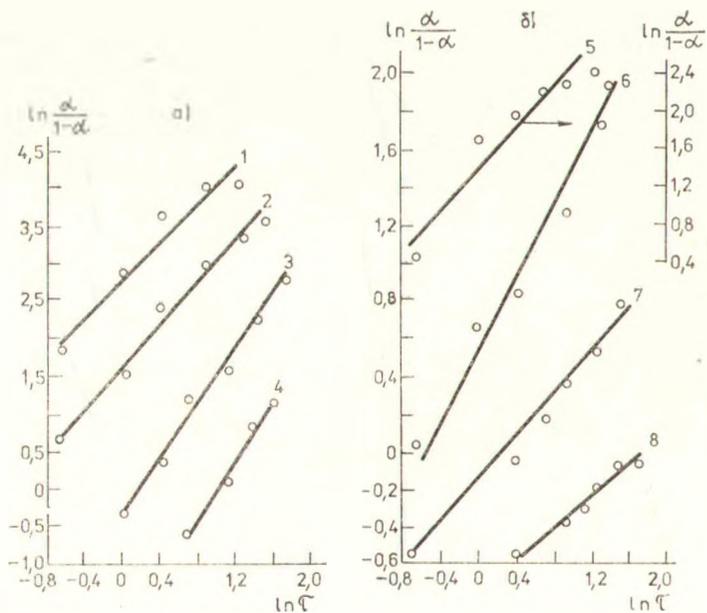


Рис. 10. Кинетические анаморфозы реакции делигнификации древесины 75%-ной уксусной кислотой в координатах модифицированного уравнения Праута—Томпкинса.

Таким образом, полученные с использованием ряда кинетических моделей данные показывают, что при делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты изменяется реакционная способность лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильберлейт М. А., Корнейчик Т. В., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. 6. Физические свойства уксуснокислых лигнинов. — Химия древесины, 1987, № 6, с. 21—27.
2. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1969. 432 с.
3. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
4. Белькова Л. П. Кинетические закономерности и полихронность процесса азотнокислой делигнификации березовой древесины. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Рига, 1980. 20 с.
5. Федоров В. В. Последовательные методы планирования эксперимента при изучении механизма явлений. — В кн.: Новые идеи планирования эксперимента. М., 1969, с. 209—263.
6. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Коссович Н. М., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 235 с.
7. Зильберлейт М. А. Исследование процесса окислительной делигнификации древесины водными растворами органических надкислот. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Минск, 1982. 145 с.
8. Матусевич Л. Г., Резников В. М. Кинетика реакции взаимодействия элевого протолигнина с фенолом. — Общ. и прикл. химия, 1969, вып. 1, с. 219—225.
9. Резников В. М. Полимолекула протолигнина и ее превращения в нуклеофильных реакциях. — Химия древесины, 1969, № 4, с. 5—35.