

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.023.11

КИНЕТИКА ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИЗМЕНЕНИЯ ММР
ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ГИПОХЛОРИТНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ*О. М. СОКОЛОВ, В. А. ДЕМИН, А. П. ҚАРМАНОВ,
Е. Н. КОРОБОВА*Архангельский лесотехнический институт
Коми научный центр Уральского отделения АН СССР

Целлюлоза как природный полимерный материал обладает значительной неоднородностью молекулярной массы и надмолекулярной структуры. Степень полимеризации (СП) и характер молекулярно-массового распределения (ММР) — важнейшие физико-химические показатели, определяющие технологические свойства растворов эфиров целлюлозы и качество готовых изделий [2]. Основным технологическим процессом, придающим целлюлозе заданные значения вязкости и степени полимеризации, является отбелка целлюлозы, которую проводят гипохлоритными растворами, содержащими в зависимости от рН различные окисляющие компоненты (HClO и ClO^-). В промышленной практике отбелку целлюлозы ведут, как правило, гипохлоритными растворами с высоким рН 11...12, в которых реакции протекают медленно. Один из путей интенсификации отбелки целлюлозы (при одновременном существенном уменьшении расхода гипохлорита и едкого натра) — снижение величины рН гипохлоритного раствора до 7...8, т. е. до нейтральной среды, которая не препятствует получению качественной целлюлозы. Скорость процесса деполимеризации при этом значительно повышается, что требует более тщательного, чем в щелочной среде, контроля отбелки. Поэтому изучение кинетики изменения молекулярных масс (ММ) целлюлозы под действием гипохлоритной окислительной системы представляет теоретический и практический интерес.

В данной работе приведены результаты исследований процесса деполимеризации хлопковой бученой целлюлозы в реакторе вытеснения под действием электрохимически генерированного гипохлоритного раствора. Кроме использования проточного реактора особенностью эксперимента можно считать высокое постоянство параметров отбельного раствора (рН, концентрация гипохлорита, температура), достигаемое специальным режимом электролиза (табл. 1). Таким образом исключается опосредованное влияние нецеллюлозных компонентов, в первую очередь лигнина, на процесс деполимеризации целлюлозы. Описание установки, состоящей из реактора, электролизера, термостата, буферной емкости, циркуляционного насоса и аппаратуры контроля (КСП-4, рН-673), дано в работе [1, с. 93].

Приводим методику проведения эксперимента. 10 г абс. сухой целлюлозы помещали в реактор, закрывали крышкой и присоединяли к системе циркуляции отбельного раствора с заранее заданными исходными параметрами. Электролиз начинали с силы тока 0,3 А и к концу обработки ее снижали до 0,1...0,05 А. Температура обработки 40 °С, скорость циркуляции электролита 750 мл/мин, состав электролита: 50 г/л хлорида натрия +2 г/л борной кислоты в нейтральной среде (точное значение рН устанавливали при помощи соляной кислоты); 50 г/л хлорида натрия +2 г/л карбоната натрия для создания щелочной среды. Режим электролиза обеспечивал поддер-

жание концентрации гипохлорита в растворе, поступающем в реактор, с точностью до 30 мг/л в нейтральной среде и до 17...28 мг/л в щелочной среде (табл. 1). За счет реакций с компонентами хлопковой целлюлозы концентрация гипохлорита снижалась и на выходе из реактора была на 7...1 мг/л меньше, чем на входе. Для расчета использованы значения выхода гипохлорита по току (0,8 мг/л — среднее в нейтральной среде, 0,6 мг/л — при pH 9,3), определенные при соответствующем уровне концентраций его в холостом опыте.

По окончании электролиза отсоединяли реактор от системы циркуляции, целлюлозу промывали водой. После обычной кислотной обработки (расход серной кислоты 1 % от массы абс. сухой целлюлозы) целлюлозу промывали и высушивали. Беленую целлюлозу исследовали на молекулярную массу и ММР.

Таблица 1
Условия обработки хлопковой целлюлозы

рН	$C_{a,x}^{вх} \pm \Delta C_{a,x}^{вх}$, мг/л	Режим электролиза		$\Delta C_{a,x}$, мг/л
		I , мА	τ , мин	
7,4	540 ± 30	300	18	7,0
		150	7	3,5
		100	5	2,3
9,3	1095 ± 17	50	> 30	1,1
		200	45	3,5
		180	30	3,1
9,3	2088 ± 28	150	15	2,6
		200	90	3,5
11,8...12,1	2900 ± 100	Без электролиза		

Примечание. $C_{a,x}^{вх}$ — средняя концентрация гипохлорита на входе в реактор, определяемая иодометрически как активный хлор; $\pm \Delta C_{a,x}^{вх}$ — отклонение концентрации гипохлорита от среднего значения; I — сила тока; τ — продолжительность электролиза при силе тока I ; $\Delta C_{a,x} = C_{a,x}^{вх} - C_{a,x}^{вых}$ — снижение концентрации гипохлорита при прохождении раствора через реактор (среднее за время электролиза τ при силе тока I).

Для описания кинетики процесса деполимеризации использовано уравнение [3], характеризующее концентрацию связей в макромолекуле целлюлозы:

$$S = S_0 e^{-Kt} = c_0 (P_0 - 1) e^{-Kt},$$

где S_0 , c_0 , P_0 — соответственно число связей, концентрация полимера и средняя СП в начальный момент времени.

В логарифмических координатах

$$-\ln \frac{P-1}{P} = -\ln \frac{P_0-1}{P_0} + Kt. \quad (1)$$

Учитывая, что не все связи в макромолекуле целлюлозы $S = c(P-1)$ разрываются при гидролизе и окислительной деполимеризации, в уравнение вводим поправку на предельную СП P_∞ , вычитая ее из общего числа связей. Величина предельной СП по данным вискозиметрии составляет в среднем 200. Поскольку для построения кинетических кривых используем среднечисловые значения, то с учетом степени полидисперсности среднечисловое значение предельной СП $P_\infty^v = 200 : 1,25 = 160$. Таким образом, уравнение (1) приобретает вид

$$-\ln \frac{P^N - P_\infty^N - 1}{P^N - P_\infty^N} = -\ln \frac{P_0^N - P_\infty^N - 1}{P_0^N - P_\infty^N} + Kt. \quad (2)$$

Внесенные в уравнение коррективы имеют существенное значение для характеристики исследуемого процесса. Так без поправки на P_{∞} на прямой 2, рис. 1 наблюдается излом, который можно интерпретировать как наличие в процессе деполимеризации двух кинетических стадий. Зависимость, представленная для ряда образцов целлюлозы на рис. 2, характеризует деполимеризацию целлюлозы как одностадийный процесс первого порядка. Значения констант скорости процесса деполимеризации приведены в табл. 2 и находятся в пределах $(10,1 \dots 133,4) \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Из полученных данных видно, что в нейтральной среде (рН 7,4) процесс деполимеризации целлюлозы происходит в гипохлоритном растворе так же, как и в щелочной (рН 11,8... 12,1) при содержании активного хлора в 5—6 раз меньше (0,54 г/л против 3,0 г/л). Значения эффективной энергии активации, рассчитанные для интервалов температур 40... 50 °С, 38... 44 °С, 44... 50 °С, близки для процессов деполимеризации как в нейтральном, так и в щелочном гипохлоритных растворах (94,79... 98,54 кДж/моль). Расчет проведен по уравнению [3]

$$E = \frac{R \ln (K_2/K_1)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

С повышением температуры на 10 °С скорость процесса деполимеризации целлюлозы возрастает в 3,2 раза.

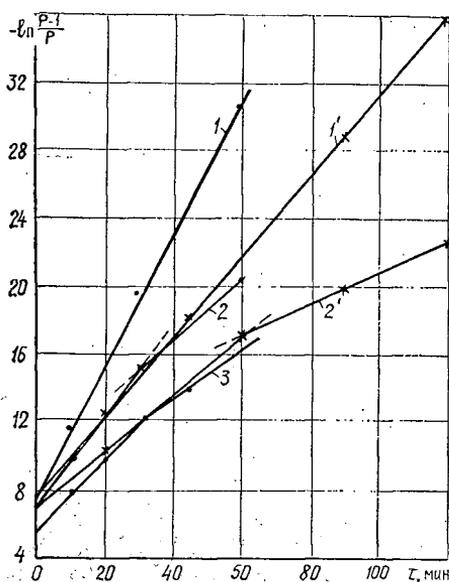


Рис. 1. Кинетические кривые процесса деполимеризации хлопковой целлюлозы при обработке гипохлоритным раствором с массовыми концентрациями активного хлора 3,0 г/л, NaOH 1,8 г/л (I, I') и 0,6 г/л ($I, 2, 3$), рассчитанные по полулогарифмическим уравнениям: $-\ln P^N - P_{\infty}^N - 1/P^N - P_{\infty}^N$ (кривые I, I'); $-\ln P^N - 1/P^N$ (кривые $2, 2'$); $-\ln P^W - 1/P^W$ (кривая 3)

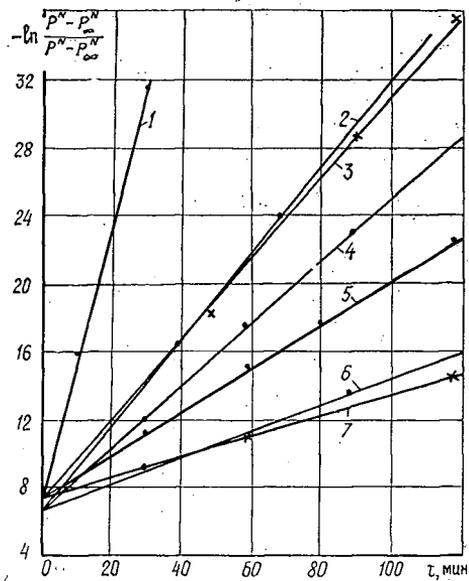


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых процесса деполимеризации хлопковой целлюлозы: $I - C_{a.x} = 0,54 \text{ г/л}$, температура 50 °С, рН 7,40... 7,35; $2 -$ соответственно 0,54 г/л, 40 °С, рН 7,4; $3 - 3,00 \text{ г/л}$, 50 °С, $C_{NaOH} = 1,8 \text{ г/л}$; $4 - 2,09 \text{ г/л}$, 40 °С, рН 9,3; $5 - 3,00 \text{ г/л}$, 44 °С, $C_{NaOH} = 1,8 \text{ г/л}$; $6 - 1,09 \text{ г/л}$, 40 °С, рН 9,3; $7 - 3,00 \text{ г/л}$, 38 °С, $C_{NaOH} = 1,8 \text{ г/л}$

Практическое значение для получения целлюлозы с необходимым (по ГОСТ 595—79) содержанием α -целлюлозы (более 97,2 %) могут

Таблица 2

Кинетические параметры процесса деполимеризации целлюлозы в гипохлоритных растворах

Условия обработки			Расчетные кинетические параметры		
$C_{a.x}$, г/л	pH	t , °C	$-K \cdot 10^{-8}$, с ⁻¹	$-\ln K$	$E_{эф}$, кДж/моль
0,54 ... 0,51	7,4	40	41,3	14,69	98,54
0,54 ... 0,51	7,4	50	133,4	13,52	
1,09	9,3	40	12,9	15,85	—
2,09	9,3	40	30,0	15,01	—
3,00	12,1*	38	10,1	16,10	94,79**
3,00	12,0*	44	20,0	15,42	
3,00	11,8*	50	39,5	14,74	

* Расчетные значения pH с учетом коэффициента активности щелочи при концентрации NaOH 1,8 г/л. ** Среднее значение $E_{эф}$ из двух: 93,52 кДж/моль для интервала температур 38 ... 44 °C и 96,06 кДж/моль — 44 ... 50 °C.

иметь процессы деполимеризации, показанные на рис. 2 прямыми 2—7 (в производственной практике отбелку ведут в режиме 7). Очевидно, что для снижения затрат химикатов и ускорения процесса отбелки целлюлозы, целесообразнее снижать величину pH отбелочного раствора, чем повышать его температуру.

Молекулярные массы и ММР определены в ультрацентрифуге методом скоростной седиментации. В табл. 3 представлены значения средних молекулярных масс, степени полидисперсности (\bar{M}_w/\bar{M}_n) и степени полимеризации (\bar{P}_w), а также полимолекулярный состав исследованных целлюлоз. Интегральные (б) и дифференциальные (а) кривые ММР хлопковых целлюлоз представлены на рис. 3 (номера кривых соответствуют нумерации образцов в табл. 3).

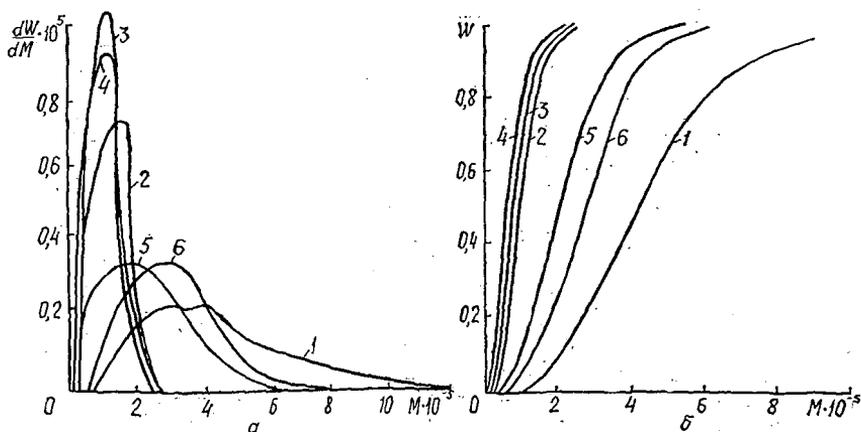


Рис. 3

Исходная бученая целлюлоза состоит из макромолекул с широким спектром ММ от 90 до 1170 тысяч (P_w 550 ... 7200) при среднем значении \bar{M}_w 442 000 ($\bar{P}_w = 2700$) и степени полидисперсности 1,27. В результате обработки целлюлозы гипохлоритным раствором происходит ее окислительная деструкция, при этом наибольшим изменениям, как видно из дифференциальных кривых ММР, подвергается высокомолекулярная часть: максимальная ММ снижается быстрее, чем средняя,

Таблица 3

Но- мер об- раз- ца	Образец целлюлозы	Условия отделки	Средние молекулярные массы			$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	\overline{P}_w	Содержание фракций, %, Р			
			\overline{M}_z	\overline{M}_w	\overline{M}_n			до 500	500... 1000	1000... 1500	1500
1	Исходная бученая	—	542 500	441 680	347 000	1,27	2 700	—	5,92	13,70	80,38
2	То же	Щелочной ги- похлорит, 60 мин	141 500	120 900	93 700	1,29	740	29,34	54,82	15,84	—
3	»	То же, 75 мин	121 100	104 100	87 400	1,19	640	36,33	54,67	9,00	—
4	»	Нейтральный гипохлорит, 50 мин	113 300	94 500	72 800	1,30	580	47,08	48,77	4,15	—
5	Промыш- ленный (стандарт- ный обра- зец)	—	288 350	227 500	163 800	1,39	1 390	10,14	26,26	26,69	36,91
6	Исходная	Активирован- ная отбелка	341 400	295 500	247 200	1,20	1 800	0,88	14,56	25,12	59,44

Примечание. 2,3—2,1 г/л активного хлора, рН 9,3-9,2; 4—0,59 г/л активного хлора, рН 7,5-7,4; 5—около 1,5 г/л активного хлора, рН 11,0-10,5; 6—отбелка с добавкой хлорида аммония («гомогенизирующая» обработка).

Так при наиболее мягком воздействии гипохлорита на целлюлозу (образец 6, табл. 3) средняя ММ снижается в 1,5 раза ($P_w = 1800$), а максимальная — в 1,75 раза ($P_{\text{макс}} = 3900$). Обработка целлюлозы гипохлоритом с целью получения низковязких целлюлоз (марки 15, 25, 35 по ГОСТ 595—79 и СП менее 800) приводит к значительному снижению максимальной ММ, на дифференциальных кривых исчезает «хвост» в высокомолекулярной области, целлюлоза становится более однородной по молекулярной массе. В исследованных образцах фракци-

онный состав тем уже, чем меньше средняя ММ. Наиболее однороден образец 4, полученный в нейтральном гипохлоритном растворе (условия в табл. 3), содержащий фракции с ММ 11 100... 220 000. Однако образцы 2 и 3 отличаются от него незначительно, что не позволяет считать влияние рН отбели на молекулярную однородность решающим фактором. (Сравнивать следует образцы с одинаковыми средними значениями ММ). Полученные результаты изменений ММР целлюлозы под действием гипохлорита в щелочной и нейтральной среде аналогичны изменениям ММ и фракционного состава целлюлозы под действием хлорной воды (хлоронолиз [2]) при комнатной температуре.

Таким образом, можно заключить, что направленное изменение ММР целлюлозы при окислительном воздействии является (при создании оптимальных технологических условий) общим для окислительной системы хлора и его кислородных соединений (Cl_2 , HClO , ClO^-/Cl^-).

Процесс деполимеризации целлюлозы под действием гипохлоритной окислительной системы HClO , ClO^-/Cl^- при рН 7,4 и ClO^-/Cl^- при рН 12 имеет общие кинетические закономерности и характеризуется уравнением первого порядка. Эффективная энергия активации процесса составляет 94,79... 98,54 кДж/моль.

Деполимеризация целлюлозы сопровождается сужением фракционного состава, главным образом, за счет деструкции высокомолекулярных фракций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Демин В. А., Давыдов В. Д., Богомолов Б. Д. Электрохимическая отбелка сульфатной целлюлозы.— Л.: Наука, 1982.— 136 с. [2]. О направленном изменении молекулярного состава целлюлозы / Л. С. Кирсанова, З. А. Маслинковская, Л. Д. Иванова, В. И. Иванов // Изв. АН КиргССР.— 1984.— № 1.— С. 53—56. [3]. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики.— М.: Высшая школа, 1974.— 400 с.

Поступила 6 октября 1989 г.

УДК 630*861.16 : 547.673.1

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНТРАХИНОНОВ С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ПРИ ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКЕ

А. Б. НИКАНДРОВ, С. М. ШЕВЧЕНКО, С. А. АМИТИНА,
В. Г. ШУБИН

Ленинградская лесотехническая академия
Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

В связи с разработкой новых промышленных способов получения производных антрахинона* с углеводородными заместителями, а также с расширением масштабов этого производства, представляло интерес оценить эффективность названных соединений в качестве катализаторов-делигнификации. Получение таких данных важно и для решения теоретически значимого вопроса о гидрофобных эффектах при антрахиноновой варке [2]. Утверждалось, что введение в молекулу АХ (I) гидрофобных заместителей, с одной стороны, снижающих растворимость катализатора (в том числе и в восстановленной форме), а с другой стороны, повышающих «средство» катализатора к лигнину, должно сильно сказываться на результатах варок [4, 5].

* В дальнейшем антрахинон обозначен АХ.