

УДК 676.1.022.1:668.743.54.

А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, М.А. Головкин

Вураско Алеся Валерьевна родилась в 1965 г., окончила в 1988 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химии древесины и технологии ЦБП Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области каталитического окисления органических соединений и каталитической варки древесины.



ВЛИЯНИЕ РЕДУЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВ АНТРАХИНОНА НА ПРОЦЕССЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Установлено, что каталитическая активность антрахинона зависит от его редуцирующей способности, что подтверждается результатами натронных варок древесины.

Ключевые слова: антрахинон, антрацен, фталевый ангидрид, константа скорости, энергия активации, натронная варка, целлюлоза, древесный остаток, лигнин, ультразвуковое поле.

Современные технологии производства целлюлозы, в частности с использованием в качестве катализатора антрахинона (АХ), позволяют получать высококачественные целлюлозные материалы при одновременном снижении вредного воздействия на окружающую среду. АХ является катализатором делигнификации древесины окислительно-восстановительного типа, его редуцирующая способность обусловлена переходом АХ в антрагидрохинон (АГХ). Последний взаимодействует с полимерной матрицей лигнина древесины и способствует его переводу в водорастворимое состояние, обеспечивая тем самым процесс делигнификации [6, 8]. За рубежом до 80 % сульфатной и натронной целлюлозы получают с использованием АХ. Расход АХ варьируют от 0,01 до 0,10 % к абсолютно сухой древесине (а. с. д.), увеличение выхода готового продукта составляет 2,5 ... 10,0 % [9, 10, 12, 13]. В отечественной практике этот показатель не превышает 1,5 ... 2,5 % при одинаковом расходе АХ [1, 2]. Такая разница, по нашему мнению, связана с различием каталитических свойств АХ. В связи с этим изучение редуцирующих свойств АХ является актуальной задачей, позволяющей оптимизировать процесс производства целлюлозы.

Основные способы производства АХ основаны на переработке антрацена, фталевого ангидрида и нафталина [11]. В качестве объектов исследования использовали: АХ, полученный из фталевого ангидрида, (АХФ) – степень чистоты 97,4 %; АХ, полученный окислением антрацена, (АХА) – степень чистоты 98,0 %; АХ, полученный из отходов, (АХО) – степень чистоты 85,3 %. Образцы отличались гранулометрическим составом. Средний размер частиц АХА и АХО – $(1 \dots 3) \cdot 10^{-3}$ м, АХФ – $(0,1 \dots 0,01) \times$

$\times 10^{-3}$ м. В связи с тем, что восстановление АХ относится к гомогенно-гетерогенным реакциям, образцы АХА и АХО предварительно механически измельчали до дисперсности, соответствующей образцу АХФ.

Содержание АГХ, образующегося в процессе восстановления, определяли оптическим методом. Калибровочный график строили по реакции восстановления АХ (квалификация чда) водно-щелочным раствором дитионита натрия ($\lambda = 420$ нм, толщина слоя 0,5 см). Определение редуцирующих свойств АХ проводили на модельной системе, по составу близкой к условиям, соответствующим начальному периоду натронной варки древесины. В качестве восстановителя использовали *D*-глюкозу [14].

Кинетические кривые процесса восстановления АХ до АГХ представлены на рис. 1.

Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению формальной кинетики [7]. Несмотря на то, что процесс восстановления АГХ является гомогенно-гетерогенной реакцией, он удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка:

$$K = \frac{1}{\tau} \lg \frac{C_0 - C_p}{C_t - C_p} .$$



Рис. 1. Кинетические кривые восстановления образцов АХ (концентрация NaOH – 6,4 г/л, *D*-глюкозы – 1,7 г/л, температура 60 °С): 1 – АХФ; 2 – АХА

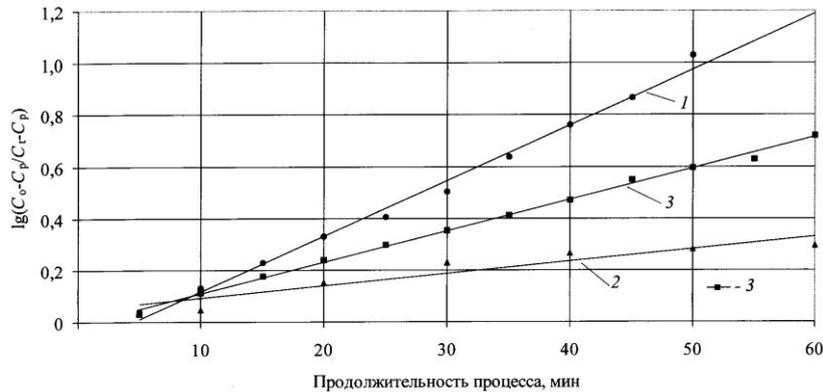


Рис. 2. Зависимость $\lg(C_0 - C_p / C_t - C_p)$ от продолжительности процесса:
3 – АХО (1, 2 – см. на рис. 1)

Коэффициенты корреляции 0,98 ... 0,99 (рис. 2).

Результаты влияния основных компонентов модельной системы (*D*-глюкоза, щелочь) на скорость восстановления АХ при температуре 60 °С (концентрация АХ 0,1 г/л) приведены в табл. 1.

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что наибольшая скорость восстановления АХ наблюдается при содержании щелочи 6,4 ... 10,0 г/л и *D*-глюкозы 1,7 ... 2,5 г/л. С ростом концентрации щелочи и углеводов, вероятно, происходит изомеризация *D*-глюкозы с образованием изосахариновых кислот [4], что приводит к снижению скорости восстановления АХ.

Для АХФ характерна более высокая редуцирующая способность (более высокая скорость восстановления) по сравнению с АХА.

Таблица 1

Образец	Концентрация, г/л		Константа скорости $K \cdot 10^4, c^{-1}$
	NaOH	<i>D</i> -глюкозы	
АХФ	15,0	1,7	3,3
	12,8	1,7	3,4
	10,0	1,7	6,9
	6,4	1,7	3,6
	3,2	1,7	0,9
	6,4	5,0	3,1
	6,4	3,4	2,1
	6,4	2,5	6,6
	6,4	0,85	0,9
	6,4	1,7	0,2*
АХА	6,4	1,7	2,0

* Размер частиц $(1...3) \cdot 10^{-3}$ м

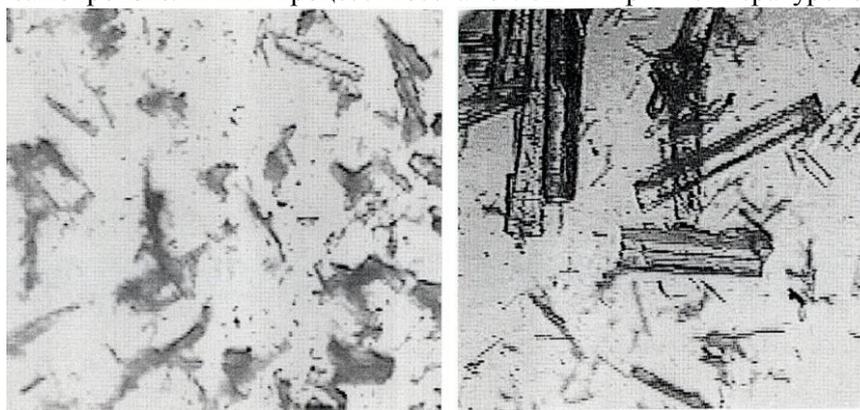
Таблица 2

Температура, °С	Константа скорости $K \cdot 10^4, c^{-1}$	Энергия активации	Энергия Гельмгольца	Внутренняя энергия	Энтропия
АХФ					
40	0,1	238	7207	110827	332
50	0,7		3557		
60	3,6		-1467		
70	5,0		-2691		
АХА					
40	0,3	96	3148	51579	43
60	0,6		1957		
70	1,2		1893		
АХО					
50	0,6	204	2950	55413	164
60	2,0		29		
70	5,6		-572		

На основании экспериментальных данных рассчитаны энергия активации, равновесные концентрации АХ и АГХ, которые позволили определить энергию Гельмгольца, внутреннюю энергию реакции, энтропию.

Результаты расчетов кинетических и термодинамических параметров восстановления АХ представлены в табл. 2. Термодинамические параметры образцов АХФ и АХА сравнивали с АХО [5], который может служить относительно недорогой альтернативой АХ.

Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что скорость восстановления, энергия активации, равновесные концентрации, а следовательно, и термодинамические параметры не зависят от степени чистоты продукта. Более высокой редуцирующей активностью обладают АХФ и АХО (степень чистоты соответственно 97,4 и 85,3 %). Для этих же образцов характерен самопроизвольный процесс восстановления при температуре более



а

б

Рис. 3. Микрофотографии исходных образцов АХ ($\times 250$): а – АХФ, б – АХА

60 °С, для образца АХА он может протекать только при внешнем воздействии (температура).

Образцы АХФ и АХА обладают практически одинаковой степенью чистоты (97...98 %), но характеризуются различной дисперсностью, связанной с условиями их получения и кристаллизации (рис. 3), что, вероятно, и приводит к существенному различию в редуцирующих свойствах. Очевидно, определяющим фактором, влияющим на скорость данной гомогенно-гетерогенной реакции, является дисперсность твердой фазы. Кроме дисперсности, на процесс восстановления образцов АХО также влияют характер и наличие примесей.

Для повышения редуцирующей способности, а следовательно, и каталитической активности поверхность частиц АХА и АХО модифицировали обработкой дисперсии образца АХ в ультразвуковом поле (УЗ-поле) в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) ОП-7. Обработку проводили на ультразвуковом генераторе УЗДН (акустическая мощность 0,6 кВт, частота 22 кГц) при оптимальном соотношении компонентов системы (концентрация АХ – 0,1 г/л, NaOH – 6,4 г/л, D-глюкозы – 1,7 г/л, ПАВ 5 мг/л; температура 60 °С). Результаты представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что увеличение продолжительности обработки в УЗ-поле приводит к возрастанию скорости восстановления АХ, что обусловлено изменением дисперсности АХ и увеличением поверхности взаимодействия его частиц с компонентами восстановительной системы. Для образца АХО эффект от обработки в УЗ-поле выше, чем для АХА.

Для оценки взаимосвязи между физико-химическими свойствами АХ и их влиянием на процесс делигнификации проведены натронные варки опилок сосны в автоклаве при расходах активной щелочи 16 % (в единицах Na₂O) и АХ 0,1 % от массы а. с. д., гидромодуле 8, максимальной температуре варки 170 °С (время достижения максимальной температуры 90 мин). Образцы АХО и АХА использовали в виде дисперсии, обработанной в

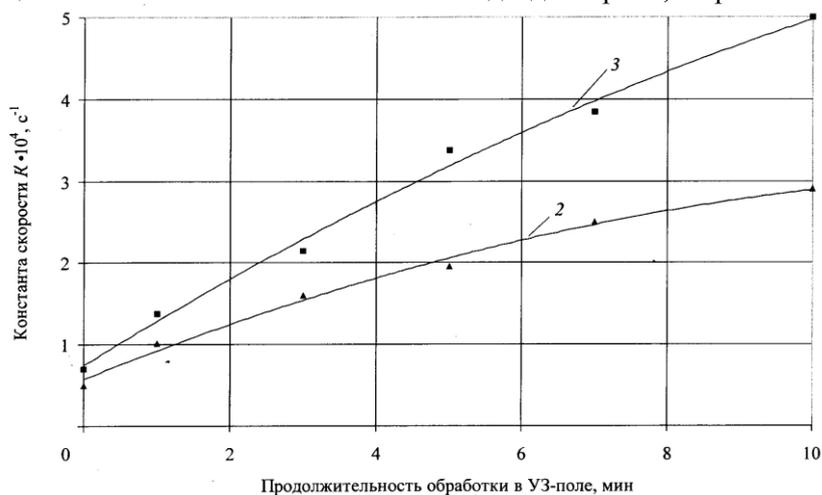


Рис. 4. Влияние продолжительности УЗ-обработки на редуцирующую способность образцов АХ (2, 3 – см. на рис. 1, 2)

УЗ-поле в течение 5 мин. Продолжительность варки определяли по выходу древесного остатка – 45 % от массы а. с. д., степень делигнификации – по СТ СЭВ 6600-89 ИСО 302-81, деструкцию полисахаридов – по содержанию эффективной щелочи в черном щелоке (остаточная щелочность), содержание эффективной щелочи в черном щелоке – по методу Кульгрена [3]. Относительная погрешность определения содержания остаточного лигнина составила 1,0 ... 1,5 %, выхода древесного остатка – 1,5 ... 2,0 %, остаточной щелочности – 0,78 ... 1,20 %. Состав древесного остатка при делигнификации опилок сосны антрахиноном приведен в табл. 3.

Из представленных в табл. 3 результатов видно, что более высокая каталитическая активность наблюдается у образцов, которые характеризуются высокой редуцирующей способностью, энергией активации и термодинамическими характеристиками.

АХФ, обладая высокой константой скорости восстановления, позволяет не только селективно удалять лигнин, но и защищать полисахариды от деструкции. Обработка дисперсии АХА в УЗ-поле в большей степени способствует лучшему сохранению полисахаридов и в меньшей степени удалению лигнина. Обработка дисперсии АХО в УЗ-поле позволяет

Таблица 3

Показатель	Значение показателя для образцов			
	без АХ	АХФ	АХА	АХО
Выход древесного остатка, % от массы а.с.д.	44,8	45,1	44,7/45,2	44,9/45,1
Остаточный лигнин, % от массы а.с.д.	25,1	9,3	10,8/9,5	11,5/8,2
Остаточная щелочность, %	1,5	5,0	3,1/5,3	4,5/5,9

Примечание. В числителе – без обработки УЗ-полем, в знаменателе – с обработкой.

получить эффект как от сохранения углеводной части, так и от более селективного удаления лигнина.

Выводы

1. Восстановление АХ в водно-щелочном растворе описывается уравнением реакции первого порядка; АХФ и АХО характеризуются более высокой редуцирующей способностью, энергией активации и термодинамическими характеристиками, чем АХА.

2. Каталитическая активность определяется редуцирующими свойствами АХ и находится в корреляционной зависимости с результатами щелочной делигнификации древесины.

3. Обработка дисперсии катализатора в УЗ-поле является целесообразной, так как позволяет повысить избирательность каталитического процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вураско А.В. Каталитическое производство сульфатной целлюлозы. Экология – образование, наука, промышленность и здоровье: II междунар. научно-практ. конф. / А.В. Вураско [и др.] // Вестник БГТУ. – 2004. – № 8, часть VI. – С. 115–116.
2. Иванова И.С. Разработка технологии сульфатной варки целлюлозы с использованием антрахинона: экспресс-информ. «Целлюлоза, бумага, картон», вып. 20 / И.С. Иванова [и др.] – М.: ВНИПИЭЛеспром, 1990. – С. 2–17.
3. Комшилов Н.Ф. Сульфатный черный щелок и его использование / Н.Ф. Комшилов. – М.: Лесн. пром-сть, 1969. – 184 с.
4. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов / Г.Н. Кононов. – М.: МГУЛ, 2002. – 259 с.
5. Пат. 2221096 РФ, МПК D 21C3/02. Способ получения целлюлозы / Амитин А.В. [и др.]; 2004.
6. Шевченко С.М. Влияние формы введения катализатора на эффективность антрахиноновой варки / С.М. Шевченко, А.Б.Никандров, И.П. Дейнеко // Химия древесины. – 1986. – № 4. – С. 41–44.
7. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высш. шк., 1969. – 432 с.
8. Algar W. The mechanism of soda-quinone pulping / W. Algar, A. Farrington, B. Jessup // *Appita*. – 1979. – Vol. 33, N 1. – P. 33–37.
9. Borhan G. Fierberea Kraft-antrachinona a lemnului de foioase / G. Borhan, I. Popescu, M. Bissan // *Celul. si hirt.* – 1987. – 36, N 4. – P. 159–162.
10. Furuya J. 9 % production gain with quinone-additive kraft pulping in a batch digester / *J Furuya* // *TAPPI Journal*. – 1984. – 67, N 6. – P. 82–85.
11. Knowles E. Availability and cost of anthraquinone key to widespread adoption / E. Knowles // *Pulp and Pap. Can.* – 1981. – 82, 1.
12. MacLeod M. Chemical pulp: new Processes for a new decade / M. MacLeod // *Pulp and Paper*. – 1981. – № 2. – P. 46.
13. Reinoso E. Puesta a punto de las tecnicas de utilizacion industrial de antraquinona en tres fabricas te pasta kraft. / E. Reinoso, F. Iglesias, F. Sanchez // *Invest. Ytecn. Pap.* – 1981. – 18, N 70. – P. 911–929.
14. Storgard-Envall C. Dissolving reactions of anthraquinone at high temperatures / C. Storgard-Envall, D.R. Dimmel // *J. Wood Chim. and Technol.* – 1986. – 6, N 3. – P. 367–388.

A.V. Vurasko, B.N. Driker, M.A. Golovkin

Influence of Reducing Properties of Anthraquinone on Catalytic Delignification Processes

The catalytic activity of anthraquinone is found to be dependent on its reducing ability proved by the results of wood alkaline pulping.
