

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 ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ ).

Процесс деполимеризации целлюлозы под действием гипохлоритной окислительной системы  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  при рН 7,4 и  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  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

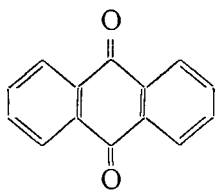
А. Б. НИКАНДРОВ, С. М. ШЕВЧЕНКО, С. А. АМИТИНА,  
В. Г. ШУБИН

Ленинградская лесотехническая академия  
Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

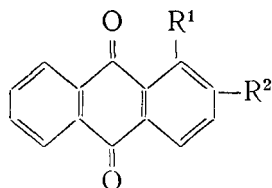
В связи с разработкой новых промышленных способов получения производных антрахинона\* с углеводородными заместителями, а также с расширением масштабов этого производства, представляло интерес оценить эффективность названных соединений в качестве катализаторов-делигнификации. Получение таких данных важно 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.

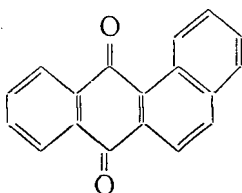
Для выяснения влияния гидрофобных заместителей на процесс де-лигнификации нами были проведены варки с добавками производных АХ, содержащих различные углеводородные заместители (II—VIII), а для сравнения — варки с производными бензохинона (IX и X). Структурные формулы этих соединений имеют вид:



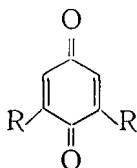
I

II  $R^2 = \text{CH}_3$ III  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ IV  $R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ V  $R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ VI  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ VII  $R^1 = \text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ 

Неуказанные R равны H



VIII

IX  $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ; X  $R = \text{OCH}_3$ 

Варки еловой щепы проводили в стальных автоклавах емкостью 300 мл, вращающихся в глицириновой бане, по следующему режиму: подъем температуры до  $170^\circ\text{C}$  — 2,5 ч, стоянка на  $170^\circ\text{C}$  — 1 ч. Расход щелочи 21 % от абс. сухой древесины в единицах  $\text{Na}_2\text{O}$ , гидромодуль 4 : 1. По окончании варки автоклавы вынимали и охлаждали в проточной воде; охлажденный черный щелок отбирали, целлюлозу промывали водой. Выход целлюлозы определяли после высушивания ее на воздухе, влажность — по ГОСТ 16932—71, содержание лигнина в целлюлозе — по методу Кенига — Комарова [1]. Черные щелока экстрагировали диэтиловым эфиром и анализировали экстракт методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках «Silufol» (элюент 1,2-дихлорэтан — гексан 3 : 1). В этих условиях добавки, характеризующиеся высоким значением  $R_f$ , хорошо отделяются от прочих компонентов. Обнаруживая пятна в УФ-лучах, компоненты с высоким  $R_f$  вымывали с силикагеля пропанолом и получали электронные спектры поглощения в области 240...500 нм. Предварительно были получены спектры чистых соединений I—X.

Из данных таблицы видно, что все испытанные нами производные АХ ускоряют процесс щелочной варки древесины. Активность данных соединений довольно высока, на что указывает меньшее, по сравнению с контролем, содержание лигнина в древесном остатке. Влияние добавок II—VI находится на уровне АХ.

Для оценки влияния структурных эффектов на каталитическую активность добавки необходимо учитывать устойчивость вводимого соединения в ходе варочного процесса. Для этого мы анализировали нейтральную фракцию отработанных щелоков методом ТСХ с получением электронных спектров поглощения индивидуальных компонентов смеси [3]. Спектры антрахинонов I—V совпадают, поэтому не представляется возможным сделать однозначные заключения, сохраняются ли соединения II, IV и V в первоначальном виде или превращаются в АХ в ходе варки. Но, во всяком случае, для них имеются только эти две возмож-

ности: судя по результатам анализа, ни деструкции, ни функционализации этих соединений не происходит. Скорее всего, они стабильны в условиях варочного процесса. В то же время соединения VI и VII полностью превращаются в АХ. Несмотря на это, активность соединения VII относительно низка, что, по-видимому, связано с медленным его окислением (о влиянии «пропуска» начальной стадии делигнификации [3]) и с дополнительными побочными реакциями. Интересно, что 2-этил-антрахинон (III) в ходе варки полностью превращается, но не в АХ, а судя по батохромному сдвигу полосы поглощения, в производное АХ с неопредельной функцией в положении 2. Характерно, что активность этой добавки ниже. Можно заключить, что неопредельные заместители снижают активность АХ. С этим предположением согласуются данные, полученные для соединения VIII, устойчивого в течение варки.

Полученные данные позволяют сделать вывод о целесообразности использования алкилантрахинонов в качестве катализаторов варочного процесса. Из таблицы видно, что гидрофобные эффекты, связанные с присутствием объемистых неполярных заместителей в молекуле катализатора, не оказывают влияния на эффективность варки. Это заставляет скептически отнестись к концепции «ксилофильность/гидрофильность», предложенной в работах [4, 5]. Гораздо большую роль играют электронные эффекты, причем характер структурных влияний таков, что использование производных АХ с неопредельными заместителями не представляется целесообразным.

Для сравнения нами были проведены варки с производными бензохинона IX и X. Присутствие заместителей, значительно стабилизирующих структуру, позволяло надеяться, что эти соединения будут устойчивы в ходе варки. Но это предположение не оправдалось: оба они полностью и быстро разрушаются, по этой причине не проявляя каталитической активности.

Результаты настоящей работы показывают ненадежность прямых корреляций «структура — активность» в случае каталитической делигнификации. Сравнение относительной активности различных соединений представляет практический интерес, однако редко дает материал для детальной теоретической трактовки в силу возможной деструкции добавок в жестких условиях варочного редокс-процесса [3].

Авторы выражают признательность А. А. Морозу за предоставление соединения VII.

Влияние добавок на выход и содержание лигнина в древесном остатке

Соединение	Древесный остаток		Эффективность добавки [3]
	Выход, %	Лигнин, %	
I	46,9	5,61	1,00
II	46,7	5,70	0,99
III	47,5	6,78	0,87
IV	47,6	5,73	0,98
V	47,3	5,35	1,02
VI	46,3	6,02	0,98
VII	48,7	8,94	0,65
VIII	48,2	8,08	0,74
IX	51,6	14,85	0,03
X	50,7	14,25	0,06
—	51,8	14,44	0

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л. и др.— М.: Лесн. пром-сть, 1965.— 412 с. [2]. Шевченко С. М., Дейнеко И. П. Химия антрахиноновой варки // Химия древесины.— 1983.— № 6.— С. 3—32. [3]. Шевченко С. М., Никандров А. Б., Дейнеко И. П. О путях дезактивации катализатора при антрахиноновой варке // Химия древесины.— 1986.— № 3.— С. 56—60. [4]. Werthemann D. P. The influence of solubility on the efficacy of quinoid pulping // TAPPI J.— 1981.— Vol. 64, N 10.— P. 95—98. [5]. Werthemann D. P. The xylophilicity / hydrophilicity balance of quinoid pulping additives // TAPPI J.— 1981.— Vol. 64, N 3.— P. 140—142.

УДК 630\*864.66.081

## О СУШКЕ ЛИГНИНА СОРБИРУЮЩИМИ ТЕЛАМИ

Б. Д. ЛЕВИН, П. Г. РОМАНЧЕНКО

Сибирский технологический институт

Известно большое число предложений по использованию гидролизного лигнина [1, 2, 4, 6, 7]. Однако, как правило, для их реализации лигнин, имеющий влажность около 67 %, требуется подсушивать до влажности 10...15 %. Сухой лигнин — легковоспламеняющийся материал, поэтому проблема безопасности процесса сушки лигнина является актуальной.

В целях решения этой проблемы исследована возможность сушки лигнина сорбирующими телами. Эксперименты проводили в цилиндрическом барабане диаметром 0,1 м, состоящем из рабочей зоны длиной 1,2 м, снабженной подъемно-лопастной насадкой, и сетчатого сепаратора длиной 0,5 м. Для загрузки взаимодействующих материалов использовались секторный и ленточный питатели.

Выбор сорбента вели по сорбционным и прочностным характеристикам с учетом температур регенерации [3] и остановились на силикагеле марки КСМГ с размером частиц 2...4 мм. Сушка лигнина протекала в непрерывном режиме, силикагель перед загрузкой в барабан прокаливали при температуре 120 °С и охлаждали до температуры окружающей среды. Производительность сушилки по исходному лигнину была одинаковой во всех опытах и равной 6 кг/ч. Начальная относительная влажность материала составила в среднем 63 %.

Исследования по сушке лигнина проводили на базе математического планирования по плану Бокса-3 [5]. В качестве независимых переменных были выбраны частота вращения барабана  $n$  (6...10 мин<sup>-1</sup>), соотношение по массе «силикагель: лигнин»  $C$  (1...3 кг/кг), угол наклона барабана  $\alpha$  (3...4 град). Выходным параметром служила конечная влажность лигнина  $w_k$ .

Все опыты дублировались и рандомизировались. Матрица планирования экспериментов по сорбционной сушке лигнина и результаты ее реализации представлены в таблице.

Но- мер опы- та	$n$		$C$		$\alpha$		Конечная влажность лигнина, %	
	код	мин <sup>-1</sup>	код	кг/кг	код	град	средняя опытная из двух определен- ных $w_k$	расчет- ная $w_k$
1	1	10	1	3	1	4,0	6,6	5,6
2	-1	6	1	3	1	4,0	5,8	5,6
3	1	10	-1	1	1	4,0	41,5	41,8
4	-1	6	-1	1	1	4,0	41,5	41,8
5	1	10	1	3	-1	3,0	8,3	7,5
6	-1	6	1	3	-1	3,0	7,7	7,5
7	1	10	-1	1	-1	3,0	37,8	36,3
8	-1	6	-1	1	-1	3,0	34,1	36,3
9	1	10	0	2	0	3,5	12,9	15,5
10	-1	6	0	2	0	3,5	17,2	15,5
11	0	8	1	3	0	3,5	7,4	9,5
12	0	8	-1	1	0	3,5	43,2	42,0
13	0	8	0	2	1	4,0	19,7	19,4
14	0	8	0	2	-1	3,0	18,2	17,6