

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1.022.6.001.5

*С.И. СУВОРОВА, М.О. ЛЕОНОВА, И.Л. ШАПИРО, Р.З. ПЕН*

Красноярская государственная технологическая академия



Суворова Светлана Ивановна родилась в 1936 г., окончила в 1959 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон Красноярской государственной технологической академии. Имеет более 30 печатных трудов в области химии и технологии целлюлозы.



Леонова Марина Олеговна родилась в 1970 г., окончила в 1992 г. Сибирский технологический институт, аспирант кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон Красноярской государственной технологической академии. Имеет 5 печатных трудов.



Шапиро Ида Львовна родилась в 1941 г., окончила в 1963 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон Красноярской государственной технологической академии. Имеет более 40 печатных трудов в области химии лигнина, изучения технологии и свойств целлюлозы из древесины лиственницы; разработки новых методов делигнификации.

Пен Роберт Зусьевич родился в 1936 г., окончил в 1959 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры технологии целлюлозы, бумаги и химических волокон Красноярской государственной технологической академии. Имеет более 180 печатных трудов в области химии делигнификации; технологии и свойств целлюлозы из древесины лиственницы; математического моделирования технологических процессов.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ. 3. СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ \*

Проведена обработка сосновых опилок смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и воды при низкой температуре с добавками каталитических количеств вольфрамата и молибдата натрия, фосфорновольфрамовой и серной кислот, сульфата меди и смеси этих добавок в разных соотношениях. Обнаружены слабо выраженные эффекты синергизма в системах вольфрамат – серная кислота, молибдат – серная кислота и молибдат – фосфорновольфрамовая кислота. Установлено, что добавки сульфата меди во всех случаях замедляют делигнификацию и ускоряют деструкцию углеводов.

The low-temperature treatment of pine sawdust by the mixture of acetic acid hydrogen peroxide and water with the additives of catalytic quantities of tungstate and molybdate of sodium, phosphotungstic acid and sulfuric acid, copper sulphate and the mixture of those additives in various proportions has been carried out. The slight synergistic effects within the systems of tungstate – sulfuric acid, molybdate – sulfuric acid and tungstate – phosphotungstic acid have been revealed. It has been stated that the copper sulphate additives in all cases slow down delignification and accelerate carbohydrates' destruction.

Окисление лигнина древесины в среде «пероксид водорода – органическая ( уксусная или муравьиная) кислота – вода» значительно ускоряется в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Последняя под действием пероксида водорода превращается в пероксомоносерную кислоту – сильный окислитель. Аналогичным каталитическим действием обладают некоторые соединения переходных элементов, в частности молибденовая и вольфрамовая кислоты и их соли. Каталитическое действие этих соединений обусловлено быстрым обратимым образованием промежуточных пероксокомплексов, содержащих активный кислород в синглетной форме. Далее этот кислород медленно выделяется, что приводит к окислению субстрата и регенерации катализатора.

Известно [1], что в подобных системах нередко наблюдаются явления синергизма: при совместном действии двух катализаторов кинетический эффект превышает сумму эффектов для реакций с отдельно взятыми катализаторами. Имеются сообщения и о промотировании активности катализаторов веществами, которые не проявляют каталитических свойств. Так, в слабокислой среде сульфат меди не катализирует распад пероксида водорода, а молибдат натрия дает слабый эффект. Их совместное применение повышает скорость реакции. В реакционной смеси появляется несколько промежуточных продуктов: молибдат образует пероксо соединения; сульфат меди дает не менее двух промежуточных продуктов. Кроме того, образуются

\* Предыдущее сообщение этой серии напечатано в "Лесном журнале" № 3 за 1994 г. (с. 76 - 80).

общие промежуточные продукты, представляющие собой пероксиды и состоящие из смешанных молибденово-медных пероксосоединений.

Цель данной работы – изучить каталитические свойства ряда систем в процессе окислительной делигнификации.

Сосновые опилки с размером частиц 0,5 ... 2,0 мм обрабатывали смесью равных ( по объему) количеств ледяной уксусной кислоты и 30 %-го водного раствора  $H_2O_2$  в присутствии катализаторов. Постоянные условия делигнификации: жидкостный модуль 20; температура 80 °С; продолжительность 60 мин; суммарный расход каталитических добавок 5 % от массы древесины ( концентрация в растворе 0,25 %).

В качестве каталитических добавок использовали вольфрамат натрия, молибдат натрия, фосфорновольфрамовую кислоту, серную кислоту, сульфат меди и их смеси в разных соотношениях, но при неизменном суммарном расходе. Массовые доли добавок в смеси варьировали согласно симплекс-центроидному плану эксперимента ( число точек  $N = 31$ ) [2,3]. Опыты повторяли дважды с рандомизацией. Одновременно для сравнения выполняли два опыта в тех же условиях, но без каталитических добавок. Результаты варок оценивали тремя выходными параметрами – степенями конверсии лигнина  $\vartheta_L$ , углеводов  $\vartheta_C$  и пероксида водорода  $\vartheta_{H_2O_2}$ . Параметр  $\vartheta_L = (L_0 - L) / L_0$  ( где  $L_0$  – исходное количество лигнина в образце;  $L$  – количество лигнина, оставшееся в образце после окончания реакции). Параметры  $\vartheta_C$  и  $\vartheta_{H_2O_2}$  определяют аналогично. Зависимость каждого из выходных параметров от переменных факторов варки ( массовые доли каталитических добавок в их смеси) аппроксимировали полиномами без свободного члена, включающими линейные эффекты и эффекты взаимодействий от первого до четвертого порядка. Необходимые вычисления выполнены методом последовательного регрессионного анализа с отсеиванием незначимых эффектов (пакет прикладных программ Statgraf, программа Stepwise selection). Статистически значимые коэффициенты регрессии  $b$  и  $F$ -отношение приведены в табл. 1, характеристики полученных уравнений регрессии – в табл. 2. Все уравнения адекватно описывают результаты наблюдений и имеют высокую прогностическую эффективность ( $F$ - отношение изменяется от 57 до 211).

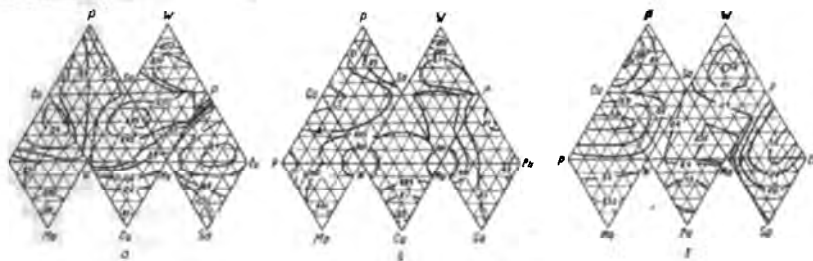
Таблица 1

Независимые переменные	$\vartheta_L$		$\vartheta_C$		$\vartheta_{H_2O_2}$	
	$b$	$F$	$b$	$F$	$b$	$F$
$Na_2WO_4$	0,938	960,8	0,005	116,2	0,448	774,5
$Na_2MoO_4$	0,828	500,8	0,008	59,2	0,285	325,8
$H_3PW_{12}O_{40}$	0,978	421,2	0,119	115,9	0,463	271,1
$CuSO_4$	0,462	48,4	0,230	265,2	0,663	603,8
$H_2SO_4$	0,966	353,3	0,091	52,9	0,422	49,1
$Na_2WO_4 * CuSO_4$	-1,339	16,1	-0,179	7,5	1,659	46,5
$Na_2MoO_4 * CuSO_4$	-1,096	10,7	-	-	2,016	50,6
$H_3PW_{12}O_{40} * CuSO_4$	-0,837	7,5	-0,272	18,0	1,486	32,0
$H_3PW_{12}O_{40} * H_2SO_4$	-	-	-0,332	8,1	-	-
$Na_2WO_4 * H_3PW_{12}O_{40} * H_2SO_4$	-	-	2,941	29,9	-	-

Таблица 2

Показатели	Значения показателей для выходных параметров		
	$\Phi_L$	$\Phi_C$	$\Phi_{H_2O}$
Эффективность уравнения ( $F$ -отношение)	211,3	57,0	180,9
Коэффициент множественной корреляции	0,974	0,914	0,972
Приведенные квадраты:			
модель	3,4790	0,0418	2,3970
остаток	0,01600	0,00073	0,01300

Из табл. 1 видно, что в уравнения регрессии каждого из выходных параметров вошли, кроме линейных членов, только взаимодействия первого и второго порядков; члены взаимодействия более высоких порядков оказались незначимыми. Это позволило наглядно представить всю информацию о влиянии катализаторов и их смесей на степень конверсии компонентов реакции развертками двухмерных граней четырехмерного симплекса в виде комбинаций треугольных диаграмм состав – свойство (см. рисунок).



Изолинии степени конверсии лигнина (а), углеводов (б), пероксида водорода (в): ( W –  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; Mo –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; P –  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ; Cu –  $\text{CuSO}_4$ ; Sa –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Все рассмотренные катализаторы оказывают существенное положительное влияние на степень конверсии лигнина – во всех случаях использования индивидуальных катализаторов  $\Phi_L > 0,70$  против  $\Phi_L = 0,58$  при варках без добавок. Этот вывод не распространяется на результаты варок с добавками сульфата меди, который не является катализатором процесса окисления. Не оправдались надежды на возможное промотирование сульфатом меди активности катализаторов в отношении делигнификации. Наоборот, добавки сульфата меди во всех случаях сильно ингибируют делигнификацию. По эффективности действия добавки ранжируются в следующий ряд:  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{Na}_2\text{MoO}_4 > \text{Без добавок} > \text{CuSO}_4$ . Значительных синергетических эффектов при совместном действии разных катализаторов не обнаружено. Двойные системы катализаторов  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$  более эффективны, чем каждый из этих катализаторов в отдельности ( см. рисунок а), величина положительного эффекта не очень велика. Этот вывод, однако, нуждается в дополнительной проверке, так как во всех обсуждаемых случаях степень конверсии лигнина близка к предельной, из-за чего различия между результатами частично нивелированы.