

УДК 542.943 : 547.992.3 + 539.19

А. Ю. ПОВАРОВА, Э. И. ЧУПКА

Поварова Анна Юрьевна родилась в 1969 г., окончила в 1993 г. Ленинградский технологический институт, аспирант ВНИИБа. Основное направление научной деятельности: исследование каталитического окисления компонентов древесины в водно-органических средах.



Чупка Эдуард Имерихович родился в 1936 г., окончил в 1964 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией АО ВНИИБ. Имеет 285 научных трудов в области исследования окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины в условиях делигнификации.



## ЭФФЕКТИВНОСТЬ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДРЕВЕСИНЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

### 3. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЛИГНИНА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Хемилюминесцентным методом исследовано влияние давления кислорода и температуры на скорость окисления древесины осины и диоксан-лигнина Пеппера в водно-щелочной и водно-спиртово-щелочной средах, микроманометрическим — кинетика потребления кислорода при окислении древесины осины в щелочной и этанольно-щелочной системах.

By hemiluminescent method it has been investigated the influence of oxygen pressure and temperature on oxidizing rate of aspen wood and pepper dioxanlignin in aqueous-alkali and aqueous-spirit-alkali mediums, by macromanometric - kinetics of oxygen consumption at aspen wood oxidizing in alkali and ethanol-alkali systems.

Ранее [4, 5] хемилюминесцентным методом было установлено, что скорость окисления березовой древесины и лигнина пероксидом водорода в водно-органических средах при нейтральных значениях pH линей-

но возрастает с повышением доли органического растворителя. Для холоцеллюлозы такая зависимость характеризуется максимумом при определенном соотношении вода:органический растворитель, что позволяет за счет изменения этого соотношения повысить селективность процесса окисления древесины, добиваясь максимальной скорости окисления лигнина при минимальной скорости окисления углеводов. Кроме того, отмечено резкое повышение скорости окисления древесины и лигнина как в водных, так и в водно-органических средах при переходе в сильнощелочную область. При этом эффективность щелочного катализа в водно-органических системах существенно выше, чем в водно-щелочной.

Оценка неспецифических и специфических эффектов среды при изучении влияния растворителя на электронную структуру и спектрально-люминесцентные свойства модельных соединений лигнина была выполнена методами квантовой химии. Показано, что неспецифическое влияние растворителя на энергии мгновенного отрыва электрона от электронейтральных молекул модельных соединений лигнина (т. е. на их способность к окислению)  $I^0 > 1$  эВ. В то же время специфические эффекты как протонных, так и апротонных растворителей незначительны (0,05...0,10 эВ). Влияние растворителя на электронные спектры модельных соединений лигнина несущественно. Нами установлено значительное понижение энергии отрыва электрона от молекул замещенных фенолов, обусловленное диссоциацией их фенольных гидроксильных групп. Растворитель оказывает на анион стабилизирующее воздействие, однако суммарный эффект диссоциации и неспецифической сольватации не меняет соотношения  $I(\text{RO}^-) < I(\text{ROH})$ , обуславливающего более легкую окисляемость замещенных фенолов в щелочных растворах (основной катализ). Данные о влиянии растворителя на реакционную способность интермедиатов окисления лигнина в щелочных средах свидетельствуют об увеличении эффективности щелочного катализа начальной стадии окисления модельных соединений лигнина при переходе от водных к водно-органическим средам, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

[Таким образом, щелочной катализ может являться одним из наиболее эффективных путей ускорения процесса окислительной делигнификации в водно-органических средах [6].

При применении в качестве окислителя пероксида водорода значительное его количество расходуется непроизводительно на реакцию самораспада. Было установлено [2, 6], что механизмы окисления пероксидом водорода и кислородом сходны, так как в обоих случаях процесс идет с образованием и потреблением гидроксильного радикала. Поэтому представляет практический и теоретический интерес использование в качестве окислителя кислорода.

В данном сообщении для выбора оптимальных условий проведения процесса окислительной делигнификации в водно-органических средах (0,1 н. NaOH и 0,1 н. NaOH:60 об. % этанола) исследовано влияние давления кислорода и температуры на динамику окисления древесины и лигнина в щелочной области значений pH. Хемилюминесцентным методом изучена динамика окисления кислородом древесины осины и диоксан-лигнина Пеппера при варьировании следующих параметров: избыточного давления кислорода  $p_{\text{O}_2}$  от 0 до 7,5 атм; температуры от 40 до 70 °C.

Исследование динамики хемилюминесценции при окислении древесины (концентрация 40 г/л) и лигнина (5 г/л) в щелочной и этанольно-щелочной средах при разном давлении  $\text{O}_2$  и температуре  $t = 60$  °C позволило сделать вывод, что интенсивность  $I_{\text{хл}}$  и светосумма  $S_{\text{хл}}$  хеми-

Рис. 1. Зависимость интенсивности (сплошная линия) и светосуммы хемилюминесценции (штриховая линия) при окислении древесины осины (1, 1\*) и диоксан-лигнина (2, 2\*) в щелочной (1, 2) и этанольно-щелочной (1\*, 2\*) средах от давления  $p_{O_2}$

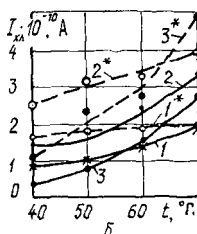
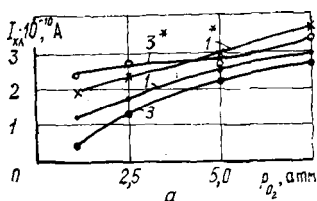
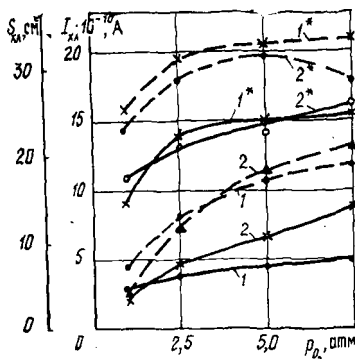


Рис. 2. Динамика изменения стационарного уровня  $I_{хл}$  при окислении кислородом воздуха древесины (1, 1\*, 2, 2\*) и лигнина (3, 3\*) в щелочной (1, 2, 3) и этанольно-щелочной (1\*, 2\*, 3\*) средах в зависимости от давления  $O_2$  в системах при  $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и температуры (б) ( $1, 1^* - p_{O_2} = 0$  атм;  $2, 2^* - 5$  атм;  $3, 3^* - 2,5$  атм;  $p_{O_2}$  — избыточное)

люминесценции (рис. 1) как в щелочной, так и в этанольно-щелочной средах возрастают с увеличением давления кислорода. Зависимость  $S_{хл}$  при окислении лигнина от  $p_{O_2}$  в этанольно-щелочной среде характеризуется максимумом при  $p_{O_2} = 5$  атм. При переходе из щелочной среды в этанольно-щелочную наблюдается увеличение  $I_{хл}$  и  $S_{хл}$  соответственно в 3 и 1,5—2 раза как для древесины, так и для лигнина. Необходимо отметить, что динамика  $I_{хл}$  характеризуется стационарным уровнем, зависящим от давления кислорода (рис. 2, а).

Температурные зависимости  $I_{хл}$  при окислении древесины кислородом воздуха и избыточным  $p_{O_2} = 5$  атм в щелочной и этанольно-щелочной средах подчиняются уравнению Аррениуса, что дает возможность оценить энергии активации  $E_{акт}$ , значения которых практически не зависят от смены среды (рис. 3). Увеличение  $E_{акт}$  с ростом избыточного  $p_{O_2}$  от 0 до 5 атм может быть обусловлено повышением стационарного уровня в том же интервале давлений в 1,5—2 раза.

Кроме того, нами исследовано влияние температуры на  $I_{хл}$  при окислении диоксан-лигнина Пеппера кислородом (избыточное  $p_{O_2} = 2,5$  атм). Полученная температурная зависимость, представленная на рис. 3, подчиняется уравнению Аррениуса с энергиями активации для щелочной и этанольно-щелочной сред соответственно 55,3 и 59,9 кДж/моль.

Следует отметить, что при изменении температуры от 40 до 70 °C происходит повышение стационарного уровня  $I_{хл}$ , которое для процесса окисления древесины составляет 1,5—2 раза, для лигнина — 5—7 раз (см. рис. 2, б).

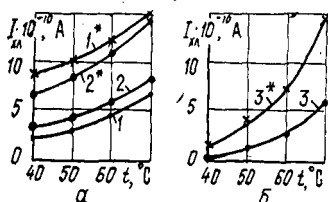


Рис. 3. Температурные зависимости  $I_{\text{хл}}$  при окислении древесины (а) и лигнина (б) кислородом воздуха (1, 1\*) при  $p_{\text{O}_2} = 5$  атм (2, 2\*) и 2,5 атм (3, 3\*) в щелочной (1, 2, 3) и этанольно-щелочной (1\*, 2\*, 3\*) средах

Полученные данные об окислении древесины и лигнина кислородом подтверждают повышение эффективности щелочного катализа процесса окисления при переходе от щелочной к этанольно-щелочной среде. Рост  $I_{\text{хл}}$  при смене среды наблюдается во всем диапазоне исследованных давлений и температур.

При окислении древесины повышение температуры оказывает более значительное влияние на изменение  $I_{\text{хл}}$ , чем применение повышенного давления кислорода. Для процессов окисления лигнина существенны оба фактора. Однако более значительное влияние на скорость окисления кислородом как древесины, так и лигнина, по данным хемилюминесценции, оказывает переход от щелочной к этанольно-щелочной среде, что позволяет снизить рабочее давление и температуру.

Ранее установлено [3], что хемилюминесценция при окислении лигнина определяется потреблением кислорода, о чем свидетельствует отсутствие хемилюминесценции при продувке реактора аргоном (бескислородная среда). Нами изучено изменение количества и скорости потребления  $\text{O}_2$  микроанометрическим методом ( $t = 50^\circ\text{C}$ ) в щелочной и этанольно-щелочной средах (1 н. NaOH и 1 н. NaOH : 60 об. % этанола) при окислении древесины осины. Результаты показывают (рис. 4), что в этанольно-щелочной среде скорость потребления кислорода  $V_{\text{O}_2}$  снижается. При этом, если в щелочной среде процесс окисления протекает на сравнительно низкую глубину и характеризуется наличием стационарного уровня, то в случае этанольно-щелочной среды, несмотря на то, что скорость окисления ниже, процесс не характеризуется стационарным уровнем, а протекает на большую глубину. Таким образом, общее потребление  $\text{O}_2$  увеличивается. Например, если при проведении процесса в щелочной среде стационарный уровень соответствует  $V_{\text{O}_2} = 48 \cdot 10^{-8}$  моль, то для этанольно-щелочной среды при продолжительности окисления  $\tau = 14$  мин общее потребление  $\text{O}_2$  возрастает до  $140 \cdot 10^{-8}$  моль, т. е. приблизительно в 3 раза.

При сравнении данных о потреблении кислорода, полученных микроанометрическим методом, с результатами исследования динамики хемилюминесценции окисления древесины следует отметить, что оба метода показывают увеличение количества потребленного  $\text{O}_2$  и  $I_{\text{хл}}$

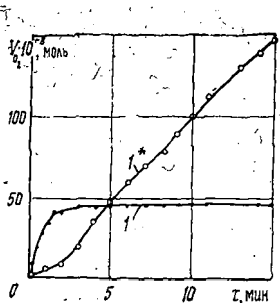


Рис. 4. Кинетические кривые потребления  $\text{O}_2$  при окислении древесины осины в щелочной (I) и этанольно-щелочной (I\*) средах