

цесса на кинетику делигнификации // Химия древесины.—1992.—№ 4—5.—С. 46—55. [2]. Исследование влияния каталитически активных металлов и стабилизаторов на процесс кислородно-щелочного облагораживания целлюлозы. 1. О содержании каталитически активных металлов в производственном потоке целлюлозного завода / Г. Л. Аким, Л. Г. Давыдовская, Г. Г. Савинова, Е. Н. Потиха // Химия древесины.—1982.—№ 1.—С. 51—53. [3]. Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты (Реакционная способность и эффективность).—М.: Наука, 1988.—247 с. [4]. Сахаров А. М., Скибида И. П. Механизм окисления кетонов в присутствии комплексов меди с *o*-фенантролином в щелочных средах // Изв. АН СССР. Сер. хим.—1980.—№ 3.—С. 523—528. [5]. Фейгел Д., Вегенер Г. Древесина (Химия, ультраструктура, реакции) / Пер. с англ.—М.: Лесн. пром-сть, 1988.—512 с. [6]. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина.—М.: Наука, 1976.—368 с. [7]. Эмануэль О. Н., Скибида И. П. Механизм окисления ароматических углеводов в присутствии комплексов меди с *o*-фенантролином // Окисление органических соединений в жидкой фазе.—Л.: Наука, 1978.—С. 86—93. [8]. Germer E. I. Oxygen-alkali delignification catalysis with 1, 10-phenanthroline // 6-th ISWPC.—1991.—Melbourn, Australia, 1991.—Vol. 2.—P. 143—149. [9]. Germer E. I. pH effect on the catalysis of oxygen-alkaline delignification by 1, 10-phenanthroline // Ligno-cellulosics-Science, Technology, Development and Use. / Ed. J. E. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams.—Ellis Horwood Ltd., 1992.—P. 227—237. [10]. Sjöström E., Välttilä O. Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Part 1. Comparison of various additives // Paperi ja Puu.—1972.—Vol. 54, N 11.—P. 695—705.

Поступила 17 января 1994 г.

УДК 676.1.022.62

*А. В. ВУРАСКО, С. Ю. МЕНЬШИКОВ, А. Я. АГЕЕВ,  
Л. А. ПЕТРОВ, В. Д. СКОБЕЛЕВА, Г. Ф. БЕЛЯЕВА,  
В. Г. КОКШАРОВ, Е. И. АНДРЕЙКОВ*

Уральская государственная лесотехническая академия



Вураско Алëса Валерьевна родилась в 1965 г., закончила в 1988 г. Уральский лесотехнический институт, младший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН. Имеет 15 печатных трудов в области каталитического окисления органических соединений в процессе натронуемой варки.



Меньшиков Сергей Юрьевич родился в 1958 г., окончил Уральский государственный университет в 1980 г., научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН. Имеет 38 печатных трудов в области каталитического окисления органических соединений.

Агеев Аркадий Яковлевич родился в 1936 г., окончил в 1966 г. Уральский лесотехнический институт, заведующий кафедрой ХД и ТЦБП Уральской государственной лесотехнической академии. Имеет 150 печатных трудов в области реологии волокнистых суспензий, теории и технологии бумагоподобных материалов.



Кокшаров Валерий Григорьевич родился в 1940 г., окончил в 1961 г. Уральский политехнический институт, старший научный сотрудник ВУХИН. Имеет 53 печатных трудов в области технологии продуктов основного органического синтеза.



## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Показана возможность получения антрахинонсодержащих катализаторов путем окисления коксохимического сырья («сырой антрацен», антраценовая фракция) различными окислителями (озон, пероксид водорода, азотная кислота и хромовый ангидрид) и их воздействие на щелочную и сульфатную делигнификацию древесины.

**Possibility of producing anthraquinone catalysts by oxidizing coke-chemical raw materials (crude anthracene, anthracene fraction) by different oxidizers (ozone, hydrogen peroxide, nitric acid and chromic anhydride) and their influence on alkaline and sulphate delignification of wood have been revealed.**

В мировом производстве широко используется процесс каталитической делигнификации древесины, характеризующийся высокими экономическими и природоохранными показателями. В качестве катализаторов используют антрахинон (АХ) и дигидродигидроксиантрацен (ДДА), в щелочной среде избирательно действующие на лигнин древесины. Это позволяет удалить лигниновую часть древесины без разрушения гемицеллюлозной и волокнистой частей, что обеспечивает улучшение структуры целлюлозного продукта и увеличение его выхода в полуфабрикате до 98 %.

В России производство катализатора на основе ДДА не разрабатывается, так как нет достаточной сырьевой базы. Существующие технологии производства АХ [3] неэффективны, а его получение из чистого антрацена в больших количествах проблематично из-за отсутствия предприятий по централизованной переработке каменноугольной смолы и значительных капитальных вложений. Более перспективна технология получения АХ из антраценсодержащего коксохимического сырья.

Нами был изучен процесс делигнификации древесины в присутствии антрахинонсодержащего катализатора (АХК), полученного из дешевого и доступного коксохимического сырья — «сырого антрацена» (СА) производства Челябинского металлургического комбината, а также в присутствии оксида антраценовой фракции (ОАФ). Ресурсы

антраценовой фракции (АФ) на коксохимических предприятиях России составляют 220 тыс. т/год. В качестве окислителей для АХК и ОАФ были предложены озон, пероксид водорода, азотная кислота, хромовый ангидрид. Исследования показали, что использование озона приводит к получению более чистого продукта (содержание АХ и АХК превышает 90 %), для других окислителей этот показатель составляет около 50 %, что требует обогащения СА. В табл. 1 приведен качественный и количественный состав исходного коксохимического сырья и продуктов его озонлиза (ОСА — оксидат сырого антрацена).

Таблица 1

Компонент	Массовая доля компонента, %, в коксохимическом сырье и продуктах его озонлиза			
	АФ	СА	ОАФ : : ОСА = = 1 : 1	АХК
Нафталин	4,71	—	0,66	—
Метилнафталины	1,37	0,12	0,18	—
Аценафтен	1,51	0,08	0,23	0,15
Дифениленоксид	0,91	1,10	1,05	0,25
Флуорен	2,10	4,60	3,42	1,18
Фенантрен	14,83	14,10	8,50	2,63
Антрацен	5,25	36,80	0,43	0,30
Карбазол	2,55	22,90	3,90	0,41
Флуорантен	4,60	0,70	1,20	—
Пирен	3,59	0,40	0,15	—
Антрахинон	—	—	3,09	92,00

При изучении окисления модельных соединений [7] в ОАФ и АХК предполагается наличие таких продуктов, как бензохинон, нафтохинон, флуоренон, фенантренхинон, биантрон и др., присутствие которых, по литературным данным [4—6, 8, 9], благоприятствует процессу каталитической делигнификации древесины. Для того чтобы оценить влияние этих соединений на делигнификацию были проведены опытные варки древесины сосны с ОАФ (4,55 % АХ), полученного путем пероксидного жидкофазного каталитического окисления АФ [1, 2].

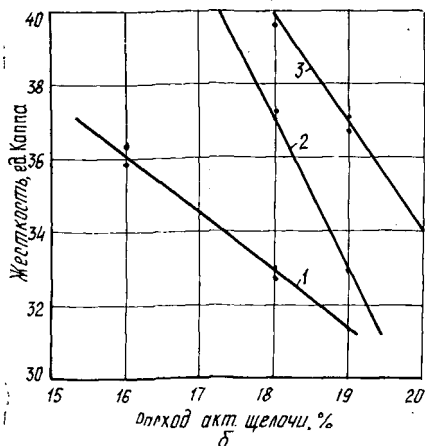
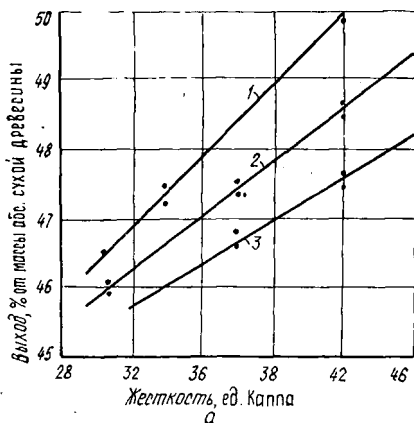
Опытные варки сосновой щепы размером  $30 \times 5 \times 2$  мм с использованием ОАФ проводили в групповом автоклаве с воздушным обогревом. Режим варок: подъем температуры от 50 до 175 °С — 100 мин; продолжительность стоянки при 175 °С — 70 мин; гидромодуль 1 : 7. Результаты опытных варок в присутствии ОАФ и АФ приведены в табл. 2.

Как свидетельствуют данные табл. 2, введение 0,1...1,0 % ОАФ (0,005...0,050 % АХ) и 12...16 % щелочи от массы абс. сухой древесины обеспечивает повышение выхода целлюлозы до 42,5...52,1 %. Получаемая этим способом целлюлоза относится к категории средней жесткости, высшего качества. Введение 0,05 % ОАФ не обеспечивает содержание лигнина в количестве 9,8 %. Увеличение доли ОАФ до 2 % приводит к снижению выхода целлюлозы с 49,2 до 48,6 %. Добавление менее 12 % и более 18 % активной щелочи приводит к возрастанию доли лигнина в полуфабрикate и снижению выхода целлюлозы до 42,5 %. Необходимо отметить, что результаты варок с ОАФ лучше, чем с 0,01 % АХ. Это объясняется присутствием в ОАФ других кислородсодержащих продуктов, которые также действуют как катализаторы делигнификации древесины. По мнению авторов работы [9], результат активности флуоренона можно объяснить исходя из механизма взаимодействия восстановленной формы катализатора с *n*-хинонметидами. Бензохинон и нафтохинон являются неустойчивыми в щелочной среде уже при комнатной температуре [5]. Фенантренхинон в условиях варки

Таблица 2

Показатели	Значение показателей при массовой доле катализатора, % от веса абс. сухой древесины													
	ОАФ													
	0,05		0,10		0,50		1,00				2,00		0,10	
	1	2	1	2	1	2	3	4	1	2	3	4	АХ	
Активная щелочь, ед. Na <sub>2</sub> O	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	12,0	14,0	16,0	18,0	14,0	14,0
В том числе:														
гидроксид натрия	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	12,0	10,3	16,0	18,0	14,0	14,0
сульфид натрия	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,3	—	—	—	—
Древесный остаток:														
выход, % от веса абс. сухой древесины	46,0	46,2	50,8	49,5	55,4	46,6	43,2	50,6	49,1	49,1	46,6	43,2	50,6	49,1
массовая доля, % от древесного остатка:														
а) целлюлозы	90,0	96,2	97,0	96,9	94,2	97,9	98,4	96,9	94,2	96,3	97,9	98,4	96,9	90,0
б) лигнина	9,8	3,1	2,9	3,0	5,7	2,0	1,6	2,9	5,7	3,6	2,0	1,6	2,9	9,6
Выход целлюлозы, % от веса абс. сухой древесины	42,5	44,5	49,2	47,9	52,1	45,6	—	48,6	52,1	50,0	45,6	—	48,6	44,3

восстанавливается при потенциале 0,59 В, полностью растворяется и более не подвергается окислению. Флуоренон устойчив в процессе варки, вторая стадия его восстановления протекает при отрицательном потенциале и является необратимой. Хотя он относительно легко растворяется в щелочной среде, но, не обладая совокупностью всех свойств, необходимых для катализатора, значительно уступает АХ в активности [6]. Соединения 1, 4-нафтохинон [8], антрон и биантрон [4] в жестких условиях варочного процесса окисляются до АХ. Проведенные исследования показали, что ОАФ успешно заменяет АХ и способствует интенсификации натронных и сульфатных варок древесины. Однако серьезной проблемой при использовании этого катализатора является экологическая безопасность производства, так как наряду с АХ в варочный процесс вводится целая гамма канцерогенных конденсированных ароматических и гетероциклических соединений и продуктов их окисления. Поэтому более безопасен для применения в производственных условиях АХК.



Зависимость выхода древесного остатка от жесткости (а) и жесткости от расхода щелочи (б) при различном расходе АХК: 1—0,10; 2—0,05; 3—0,00 %

Нами проведены опытные варки нормальной фракции щепы древесины сосны с использованием АХК, полученного озонлизом СА с содержанием АХ свыше 90 %, в групповом автоклаве с воздушным обогревом. Для варок использовали производственный белый щелок, содержащий 30 % сульфидов. Расход активной щелочи 16, 18, 20 % с добавкой 0,05; 0,10; 0 % АХК от веса абс. сухой древесины. Режим опытных варок: подъем температуры от 70 до 130 °С — 45 мин; пропитка при температуре 130 °С — 45 мин; подъем температуры от 130 до 175 °С — 70 мин; варка при 175 °С — 50 мин; гидромодуль 1 : 4.

По результатам испытаний определено влияние добавки АХК на изменение выхода целлюлозы, степени делигнификации и расхода щелочи на варку. Установлено, что добавка АХК на 1,0...1,5 % увеличивает выход целлюлозы при одинаковой степени делигнификации, причем с повышением доли добавки от 0,05 до 0,10 % почти пропорционально увеличивается и выход целлюлозы (см. рисунок а).

Из результатов опытных варок следует, что добавка АХК позволяет при одном и том же расходе щелочи получать целлюлозу с более низким числом Каппа. Наибольшее снижение числа Каппа наблюдается при варке жестких целлюлоз (см. рисунок б).

Полученные экспериментальные результаты были введены в ЭВМ и обработаны с помощью метода наименьших квадратов.

При варке до определенного числа Каппа применение АХК позволяет снизить расход щелочи на варку. Например, при числе Каппа 36 ед. и доле АХК 0,05 % расход щелочи снижается на 2 % от веса абс. сухой древесины.

Сравнив полученные результаты, можно сделать вывод, что предлагаемые нами каталитические добавки ОАФ и АХК оказывают на процесс делигнификации влияние, аналогичное промышленному техническому АХ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 1657225 СССР. Способ получения катализатора для делигнификации древесины / В. С. Соболев, А. Я. Агеев, С. Ю. Меньшиков, Л. А. Петров, А. В. Вураско, Н. Х. Черкасов, А. Г. Теслер, и В. Л. Волков.— № 4738522/04; Заявлено 31.07.89; Опубл. 23.06.91, Бюл. № 23 // Открытия. Изобретения.— 1991.— № 23. [2]. А. с. 1693149 СССР. Способ получения целлюлозы / В. С. Соболев, А. Я. Агеев, С. Ю. Меньшиков, Л. А. Петров, А. В. Вураско, Н. Х. Черкасов, А. Г. Теслер и В. Л. Волков.— № 4724832/12; Заявлено 31.07.89; Опубл. 23.11.91; Бюл. № 43 // Открытия.

Изобретения.— 1991.— № 43. [3]. Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных.— М.: Химия, 1983.— 260 с. [4]. Дейнеко И. П., Никандров А. Б., Шевченко С. М. Каталитическая активность при щелочной варке продуктов взаимодействия антрахинона с компонентами древесины // Химия древесины.— 1984.— № 2.— С. 113—114. [5]. Евстигнеев Э. И., Шалимова Т. В. Редокс-свойства, каталитическая активность и стабилизирующий эффект при натронной варке некоторых соединений ряда хинонов. 1. Потенциалы восстановления, устойчивость и растворимость // Химия древесины.— 1985.— № 1.— С. 50—54. [6]. Евстигнеев Э. И., Шалимова Т. В. Редокс-свойства, каталитическая активность и стабилизирующий эффект при натронной варке некоторых соединений ряда хинонов. 2. Влияние на варку // Химия древесины.— 1985.— № 1.— С. 55—59. [7]. Жидкофазное окисление антрацена пероксидом водорода в присутствии оксидных ванадиевых бронз  $\text{Si}_x\text{V}_2\text{O}_5$  / С. Ю. Меньшиков, А. В. Вураско, Л. А. Петров и др. // Нефтехимия.— 1992.— Т. 32, № 2.— С. 162—164. [8]. Шевченко С. М., Никандров А. Б., Дейнеко И. П. Влияние формы введения катализатора на эффективность антрахиноновой варки // Химия древесины.— 1986.— № 4.— С. 41—44. [9]. Eckert R. C., Amos L. W. Catalysis of alkaline pulping by fluorenone // TAPPI.— 1980.— Vol. 63, N 11.— P. 89—93.

Поступила 5 мая 1994 г.

УДК 676.16 : 543.42

Д. А. СУХОВ, О. Ю. ДЕРКАЧЕВА, В. И. КОМАРОВ, Я. В. КАЗАКОВ

Сухов Дмитрий Александрович родился в 1944 г., окончил в 1966 г. Ленинградский государственный университет, кандидат физико-математических наук, доцент, зам. проректора по научной работе С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Область научных интересов — молекулярная физика и строение полимеров.



Деркачева Ольга Юрьевна родилась в 1965 г., окончила в 1987 г. Ленинградский государственный университет, инженер кафедры физики С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Область научных интересов — спектроскопия растительных полимеров.



Комаров Валерий Иванович родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет 97 печатных работ в области исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.

