

УДК 676.1.022.1:668.743.54

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТРАХИНОНА НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

© *А.В. Вураско\**, *Б.Н. Дриккер*, *М.А. Головкин*

*Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия). E-mail: Vurasko@mail.utk.ru*

С целью определения каталитической активности антрахинона исследована кинетика восстановления антрахинона в водно-щелочном растворе. Установлено, что процесс восстановления описывается уравнением реакции первого порядка. Рассчитаны термодинамические параметры и энергия активации. Выявлено, что свойства, определяющие каталитическую активность антрахинона, зависят от дисперсности, удельной поверхности наличия примесей.

### *Введение*

Антрахинон (АХ) является катализатором делигнификации древесины окислительно-восстановительного типа, и его окислительно-восстановительная способность, обеспечивающая процесс делигнификации, обусловлена переходом АХ в антрагидрохинон (АГХ) в щелочной среде [1, 2]. Взаимопереход АХ в АГХ в условиях щелочной варки определяется рядом факторов, основными из которых являются наличие лигноуглеводного комплекса, щелочная среда и повышенная температура. Очевидно, что каталитическая способность и способность АХ к восстановлению взаимосвязаны и определяются скоростью и глубиной превращения в АГХ. Последний взаимодействует с полимерной матрицей лигнина древесины и способствует переводу лигнина в водорастворимое состояние, обеспечивая процесс делигнификации.

В варочном процессе расход АХ варьируется от 0,01 до 1% к а. с. д., увеличение выхода готового продукта составляет от 1 до 10% [3–6]. Такие различия, по нашему мнению, связаны не только с условиями варок, но и со свойствами АХ, зависящими от способа получения. Очевидно, что качественные показатели, приводимые в технических условиях, в недостаточной степени характеризуют способность АХ к восстановлению. По этой причине определение физико-химических свойств и, в частности, кинетических и термодинамических параметров восстановления АХ, а следовательно, и его каталитической активности является актуальной задачей, позволяющей оптимизировать процесс производства целлюлозы.

### *Экспериментальная часть*

В работе использовали образцы АХ, полученного синтезом из фталевого ангидрида и бензола (АХФ), АХ технический II сорт (АХА) и АХ-отход (АХО) [7], полученные при окислении антрацена.

Количественную оценку содержания АГХ, образующегося в процессе восстановления, определяли оптическим методом. Калибровочный график строили по реакции восстановления АХ (квалификации ч.д.а.) водно-щелочным раствором дитионита натрия ( $\lambda = 420$  нм, толщина слоя 0,5 см) в атмосфере инертного газа.

Восстановление АХ проводили на модельной системе, приближенной по концентрациям и условиям к начальному периоду натронной варки древесины. В качестве восстановителя используется D-глюкоза, под действием которой АХ восстанавливается до АГХ в атмосфере азота. Концентрация АГХ определяется по калибровочному графику, как среднее по результатам не менее пяти экспериментов. Влияние окрашенных продуктов деструкции D-глюкозы учтено при определении АГХ и, соответственно, констант скоростей.

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

В связи с тем, что восстановление относится к гомогенно-гетерогенным реакциям, образцы АХО и АХА предварительно измельчали до дисперсности  $1 \dots 10^{-4} \div 10^{-5}$  м.

Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению формальной кинетики [8]. Несмотря на то, что процесс восстановления АГХ является гомогенно-гетерогенной реакцией, он вполне удовлетворительно описывается уравнением реакции I порядка  $R = \frac{1}{\Phi} \ln \frac{C_0 - C_p}{C_i - C_p}$ , с коэффициентами корреляции 0,98–0,99. Некоторые из полученных зависимостей представлены на рисунке 1.

### Обсуждение результатов

Результаты влияния концентрации компонентов в модельной системе на скорость восстановления АХ приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что наибольшая скорость восстановления АХ наблюдается в интервале содержания щелочи от 6 до 10 г/л и D-глюкозы 1,7–2,5 г/л. С ростом концентрации щелочи и углеводов, вероятно, происходит изомеризация D-глюкозы с образованием изосахаридов, что приводит к снижению скорости восстановления АХ [9]. На основании данных по влиянию температуры на скорость восстановления и равновесные концентрации рассчитаны термодинамические параметры (энергия активации, энергия Гельмгольца, внутренняя энергия реакции, энтропия) для АХ, различных способов его получения.

Энергию активации рассчитывали по уравнению Аррениуса

$$E = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

Энергию Гельмгольца определяли по изотерме Вант-Гоффа

$$\Delta F = -RT \ln k_c$$

Внутреннюю энергию или тепловой эффект реакции при постоянном объеме и температуре рассчитывали по уравнению изохоры Вант-Гоффа

$$\Delta U = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln k_c$$

где  $k_c = \frac{C_{\text{равн. продукта реакции}}}{C_{\text{равн. исходного вещества}}}$ .

Энтропию рассчитывали из выражения  $\Delta S = \frac{\Delta U - \Delta F}{T}$ . Результаты представлены в таблице 2.

Результаты расчетов кинетических и термодинамических параметров при оптимальных соотношениях АХ : NaOH : глюкоза показывают, что наибольшей способностью к восстановлению обладают образцы АХФ и АХО. Следует отметить, что изменение знака при определении энергии Гельмгольца для образца АХФ и АХО свидетельствует о самопроизвольном протекании реакции при температуре выше 50 и 60 °С соответственно, в то время как для образца АХА процесс восстановления может протекать только при внешнем воздействии (температуры).

Образцы АХФ и АХА обладают практически одинаковой степенью чистоты (97–98%), но характеризуются различной дисперсностью, связанной с условиями их получения и кристаллизации, что, вероятно, и приводит к существенному различию в окислительных свойствах, учитывая гомогенно-гетерогенный характер реакции. Очевидно, одним из основных факторов, влияющих на скорость восстановления, является дисперсность твердой фазы. Однако даже после механического измельчения до размера частиц  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  м сохраняется существенная разница кинетических и термодинамических параметров (табл. 1). Тем не менее основные различия в скорости восстановления АХ определяются удельной поверхностью образцов, составляющих соответственно для АХА – 0,4; АХФ – 4,0; АХО – 0,45 м<sup>2</sup>/г. Для образца АХО на процесс восстановления, очевидно, влияют характер и наличие примесей.

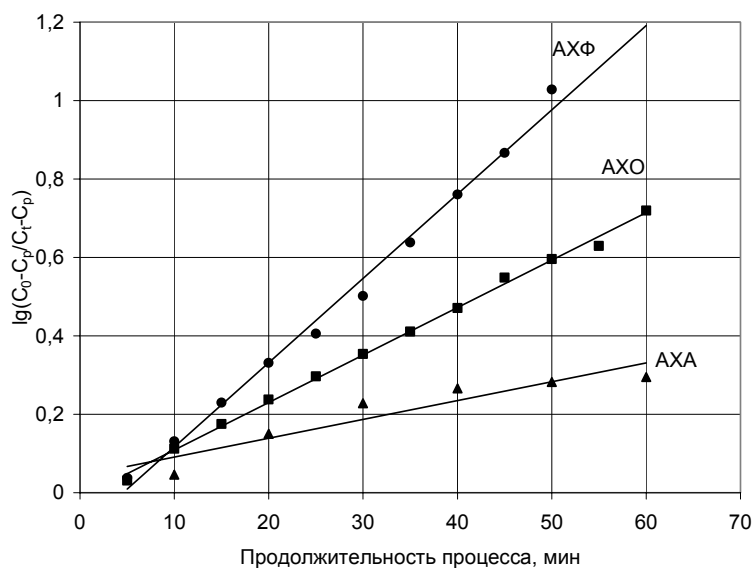


Рис. 1. Зависимость  $\lg(C_0 - C_p / C_t - C_p)$  от продолжительности процесса

Таблица 1. Влияние концентрации компонентов модельной системы на скорость восстановления АХ при температуре 60 °С (концентрация АХ 0,1 г/л)

Образец АХ	Концентрация, г/л		Константа скорости, $K \cdot 10^4, c^{-1}$
	NaOH	Д-глюкоза	
АХФ	15	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	2,0
АХА	6,4	1,7	0,2*
	6,4	1,7	2,0

\*размер частиц  $1 \div 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$

Таблица 2. Кинетические и термодинамические параметры восстановления АХ

Температура, °С	Константа скорости, $K \cdot 10^4, c^{-1}$	Энергия активации, Дж/моль	Энергия Гельмгольца $\Delta F$ , Дж/моль	$\Delta U$ , Дж/моль	Энтропия, $\Delta S$ , Дж/моль
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		

Для повышения удельной поверхности, а следовательно, и окислительных свойств образцов АХА и АХО их диспергировали в ультразвуковом поле путем обработки дисперсии образцов АХ в присутствии поверхностно-активного вещества на ультразвуковом генераторе УЗДН акустической мощностью 0,6 кВт, и стандартной частотой 22 кГц при оптимальном соотношении компонентов модельной 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 рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что увеличение продолжительности обработки в УЗ-поле приводит к возрастанию скорости восстановления АХ, что обусловлено изменением дисперсности АХ и увеличением удельной поверхности частиц, а, следовательно, площади взаимодействия с компонентами восстановительной системы. Кроме того, благоприятно сказывается удаление из дисперсионной среды в процессе УЗ-обработки газов ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), отрицательно влияющих на каталитическую активность при одновременном увеличении поверхности. Для образца АХО эффект от обработки в УЗ-поле существенно выше, чем для АХА, что связано с изменением дисперсности в процессе обработки с 0,45 до 1,59 м<sup>2</sup>/г, в то время как для АХА она практически не меняется и составляет соответственно 0,9 до 1,1 м<sup>2</sup>/г.

Для оценки взаимосвязи между физико-химическими свойствами АХ и их влияния на процесс делигнификации проведены натронные варки опилок сосны. Варки проводили в автоклаве при расходе активной щелочи 16% (в единицах  $Na_2O$ ), гидромодуле 8, максимальной температуре варки 160 °С (время достижения максимальной температуры 90 мин). Расход АХ 0,1% от массы а. с. опилок. Продолжительность УЗ-обработки дисперсии АХ 5 мин. Продолжительность варки определялась выходом древесного остатка 49% от массы а. с. д. Степень делигнификации определяли по СТ СЭВ 6600-89 ИСО 302-81. Содержание гемицеллюлоз – по ГОСТ 9002-59.

Относительная погрешность определения содержания остаточного лигнина 1–1,5%, выхода древесного остатка – 1,5–2%, содержания гемицеллюлоз – 0,78–1,2%. Результаты представлены в таблице 3.

Высокая каталитическая активность наблюдается у образцов АХ, которые характеризуются наибольшей удельной поверхностью и вследствие этого высокой окислительно-восстановительной способностью, энергией активации и термодинамическими характеристиками.

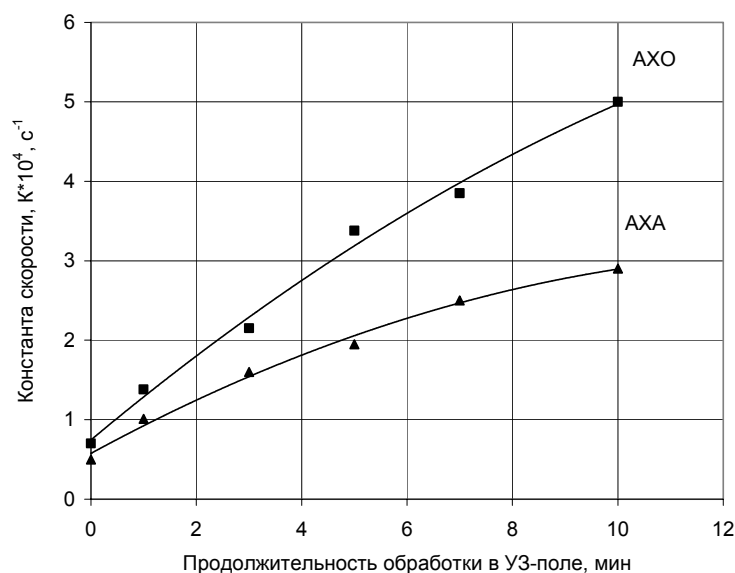


Рис. 2. Влияние продолжительности УЗ-обработки на способность образцов АХ к восстановлению

Таблица 3. Влияние образцов АХ на состав древесного остатка при делигнификации опилок сосны

Показатели	Образцы АХ					
	–	АХФ	АХА		АХО	
			–	УЗ-поле	–	УЗ-поле
Удельная поверхность образцов АХ, м <sup>2</sup> /г	–	4,0	0,9	1,1	0,45	1,59
Выход древесного остатка, % от а. с. д.	49,0	49,1	49,0	49,1	49,0	49,1
Содержание остаточного лигнина, % от массы а.с.д.	15,3	8,2	10,2	8,6	9,2	8,4
Содержание гемицеллюлоз, % от а.с. целлюлозы	7,2	15,4	9,3	10,5	11,7	15,1

Высокая каталитическая активность образца АХО, очевидно, обусловлена не только изменением удельной поверхности (с 0,45 до 1,59) в процессе УЗ-обработки, но и наличием примесей, способствующих увеличению скорости восстановления и, как следствие, росту каталитической активности. Это позволяет при соответствующей обработке снизить затраты и использовать отходы производства АХ в качестве катализатора делигнификации древесины.

УЗ-обработка образцов АХ позволяет улучшить потребительские свойства катализатора, что выражается в сохранении гемицеллюлозных фракций при одновременном снижении содержания остаточного лигнина при одном и том же выходе древесного остатка. Вероятно, модификация поверхности частиц АХ (увеличение удельной поверхности и удаление растворенных газов, особенно  $O_2$ , препятствующего процессу восстановления, как из раствора, так и с поверхности частиц АХ) интенсифицирует процесс образования АГХ. Следствием этого является снижение температуры образования АГХ, который в начальный период варки, проникая внутрь щепы, вступает во взаимодействие с полисахаридами, стабилизируя их от щелочной деструкции. Возможно, также окисление спиртовых групп лигнина АГХ, что также способствует ускорению делигнификации.

### **Выводы**

1. Изучена кинетика восстановления АХ в водно-щелочном растворе. Установлено, что процесс восстановления описывается уравнением реакции первого порядка. Показано, что образцы АХФ и АХО характеризуются более высокой окислительно-восстановительной способностью, энергией активации и термодинамическими характеристиками.

2. Свойства, определяющие каталитическую активность АХ, зависят от дисперсности, удельной поверхности наличия примесей и удовлетворительно коррелируют с результатами щелочной делигнификации древесины.

3. Обработка АХ, используемого при каталитических варках в УЗ-поле, улучшает его потребительские свойства и позволяет использовать в качестве катализатора побочный продукт производства АХ – АХО.

### **Список литературы**

1. Шевченко С.М., Никандров А.Б., Дейнеко И.П. Влияние формы введения катализатора на эффективность антрахиноновой варки // Химия древесины. 1986. №4. С. 41–44.
2. Algar W., Farrington A., Jessup B. The mechanism of soda-quinone pulping // Appita. 1979. V. 33. №1. P. 33–37.
3. Borhan G., Popescu I., Bissan M. Fierberea Kraft-antrachinona a lemnului de foioase // Celulylose si hirt. 1987. V. 36. №4. P. 159–162.
4. Furuya J. 9% production gain with quinone-additive kraft pulping in a batch digester // TAPPI Journal. 1984. V. 67. №6. P. 82–85.
5. Вураско А.В., Агеев А.Я., Романова Ю.В., Головкин М.А. Каталитическое производство сульфатной целлюлозы // Вестник Белгородского государственного технического университета. 2004. №8. Ч. VI. С. 115–116.
6. Иванова И.С., Василенко Л.Л., Личутина Т.Ф. Разработка технологии сульфатной варки целлюлозы с использованием антрахинона // Экспресс-информ: целлюлоза, бумага, картон. М., 1990. Вып. 20. С. 2–17.
7. Патент 2221096 (Россия) Способ получения целлюлозы / А.В. Амитин, Л.И. Бляхман, Е.К. Крылова, А.Е. Шевелюк, Л.Я. Штейнберг // 01.10.2004.
8. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., 1969. 432 с.
9. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. М., 2002. 259 с.

*Поступило в редакцию 6 июля 2005 г.*