

УДК 676.1: 541.12

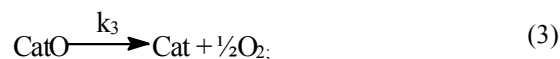
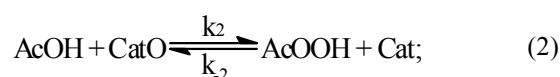
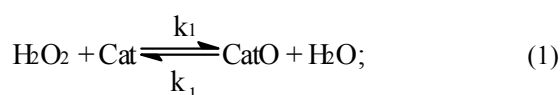
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ. 4. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ВАРОЧНОГО РАСТВОРА*

© Н.В. Каретникова, Р.З. Пен, В.Р. Пен

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск (Россия)
E-mail: renyakh@pop3.kts.ru

Изучены свойства варочного раствора для окислительной делигнификации. При смешивании пероксида водорода и уксусной кислоты в присутствии катализаторов (соединений переходных металлов) генерируется перуксусная кислота, окисляющая лигнин. С применением математической модели процессов в системе «пероксид водорода – уксусная кислота – вода – катализатор» найдены оптимальные условия реакций. В качестве критериев оптимизации использована концентрация перуксусной кислоты и потери пероксида водорода на побочные реакции.

Ранее была показана высокая эффективность окислительной катализируемой делигнификации древесины перуксусной кислотой, генерируемой в ходе варки [2, 3, 4]. Варочный раствор получают смешиванием пероксида водорода, уксусной кислоты и воды с добавлением катализаторов – соединений переходных металлов (молибдатов, вольфраматов). При этом протекает ряд реакций:



где CatO – пероксокомплекс, образуемый катализатором.

Константы скоростей k_i определяются по уравнению Аррениуса:

$$k_i = k_{0i} \exp(-E/RT). \quad (6)$$

Определенные ранее [4] параметры последнего уравнения – эффективные энергии активации E_i и предэкспоненциальные множители k_{0i} – приведены в таблице (катализатор – вольфрамат натрия).

Таблица. Энергии активации и предэкспоненциальные множители

| Индекс реакции i | E_i , кДж·моль ⁻¹ | k_{0i} | |
|--------------------|--------------------------------|---|----------------------|
| | | размерность | величина |
| 1 | 80.7 | л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ | $2.33 \cdot 10^{13}$ |
| -1 | 59.7 | л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ | $3.80 \cdot 10^9$ |
| 2 | 48.2 | л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ | $6.96 \cdot 10^6$ |
| -2 | 68.8 | л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ | $2.95 \cdot 10^{10}$ |
| 3 | 60.9 | мин ⁻¹ | $7.65 \cdot 10^9$ |
| 4 | 52.3 | л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ | $1.80 \cdot 10^4$ |
| -4 | 65.6 | л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ | $1.26 \cdot 10^6$ |
| 5 | 96.7 | мин ⁻¹ | $7.20 \cdot 10^{10}$ |

Анализ схемы реакций позволяет выделить два важных для технологии обстоятельства. Во-первых, часть активного кислорода теряется необратимо и бесполезно в результате разложения пероксида водорода как непосредственно по реакции (5), так и через пероксокомплекс по цепочке реак-

* Предыдущее сообщение [1].

ций (1) и (3). Во-вторых, концентрация перуксусной кислоты растет от нуля до равновесного значения, после чего начинает уменьшаться из-за обратимости (2) и (4) и необратимости реакций (3) и (5). Соответственно этому оптимизация процесса формирования компонентного состава варочного раствора может быть проведена по двум параметрам: а) максимальная концентрация перуксусной кислоты в растворе, что обеспечит наиболее интенсивное окисление лигнина; б) минимальные потери активного кислорода по реакциям (3) и (5).

Кинетика превращений основных компонентов реакций (1)–(5) описывается системой дифференциальных уравнений скоростей

$$\frac{d[H_2O_2]}{d\tau} = -k_1[H_2O_2][Cat] + k_{-1}[CatO][H_2O] - k_4[H_2O_2][AcOH] + k_{-4}[AcOOH][H_2O] - k_5[H_2O_2]; \quad (7)$$

$$\frac{d[AcOOH]}{d\tau} = k_2[AcOH][CatO] - k_{-2}[AcOOH][Cat] + k_4[H_2O_2][AcOH] - k_{-4}[AcOOH][H_2O]; \quad (8)$$

$$\frac{d[CatO]}{d\tau} = k_1[H_2O_2][Cat] - k_{-1}[CatO][H_2O] - k_2[CatO][AcOH] + k_{-2}[Cat][AcOOH] - k_3[CatO]; \quad (9)$$

и уравнений материального баланса

$$[Cat] = [Cat]_0 - [CatO]; \quad (10)$$

$$[AcOH] = [AcOH]_0 - [AcOOH]; \quad (11)$$

$$[H_2O] = [H_2O]_0 + ([H_2O_2]_0 - [H_2O_2]). \quad (12)$$

Для определения оптимальных условий протекания реакций (1)–(5) систему кинетических уравнений (7)–(9) совместно с уравнениями Аррениуса (6) и материального баланса (10)–(12) решали методом Рунге-Кутты-Фельберга при разных начальных условиях. В качестве переменных начальных условий варьировали соотношение компонентов варочного раствора (массовые доли пероксида водорода, уксусной кислоты и воды в смеси), концентрацию катализатора и температуру реакции. На полученных кинетических кривых выбирали точку, соответствующую максимальной концентрации перуксусной кислоты, определяли про-

должительность реакции до достижения этой концентрации и вычисляли потери пероксида водорода на побочные реакции как долю от общего количества израсходованного к этому времени пероксида водорода.

Количественную оценку влияния начальных условий на результаты реакции получили путем многомерного дисперсионного анализа (метод ANOVA) [5, 6]. Переменные факторы, включенные в исследование, и уровни их варьирования: AcOH – массовая доля уксусной кислоты в реакционной смеси (0.100 и 0.333); H₂O₂ – массовая доля пероксида водорода в смеси (0.100 и 0.333); Cat – концентрация катализатора (0.0015 и 0.0030 моль/л); t – температура реакции (50 и 80°C). Выходные параметры, отражающие результаты реакций: [AcOOH]_{max} – максимально достижимая концентрация перуксусной кислоты, моль/л; τ* – продолжительность реакции до достижения [AcOOH]_{max}, мин; W – потери пероксида водорода на побочные реакции (3) и (5) как доля от общего количества израсходованного к моменту времени τ* пероксида водорода.

Результаты анализа представлены на рис. 1 и 2. Они ясно показывают, что снижение температуры реакции и концентрации катализатора положительно влияет на оба параметра оптимизации – увеличивается [AcOOH]_{max} и снижается W, но одновременно значительно растет продолжительность процесса.

Соотношение пероксида водорода и уксусной кислоты в реакционной смеси практически не отражается на величине τ* (эффект статистически не значим при доверительной вероятности 95%), но существенно влияет на параметры оптимизации. Более детально это влияние отражено изолиниями [AcOOH]_{max} и W в барицентрических координатах на диаграмме «состав–свойство» при фиксированных значениях [Cat] = 0,0015 моль/л и t = 50°C (рис. 3).

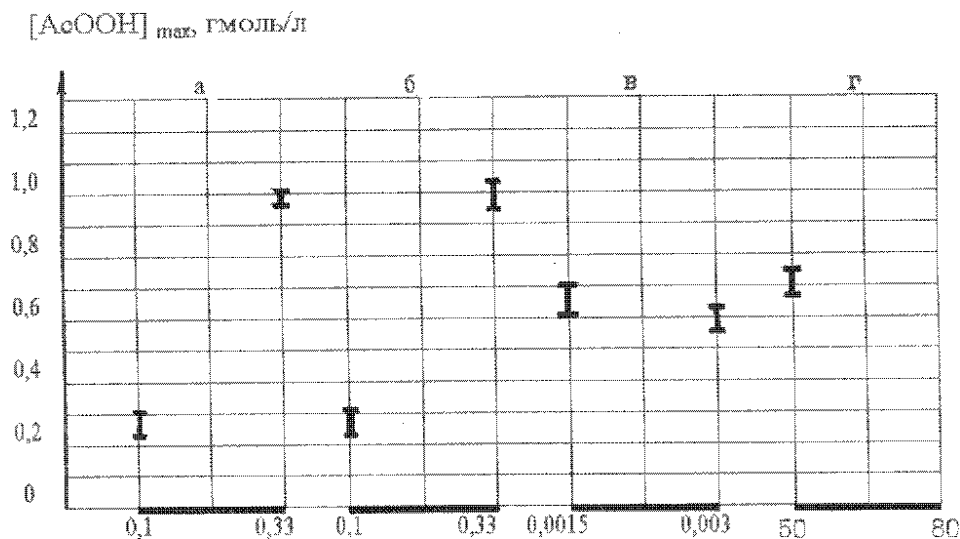


Рис. 1. Результаты дисперсионного анализа влияния массовой доли уксусной кислоты (а), массовой доли пероксида водорода (б), концентрации катализатора, г/моль/л (в) и температуры, °С (г) на $[AcOOH]_{max}$: 95-процентные доверительные интервалы

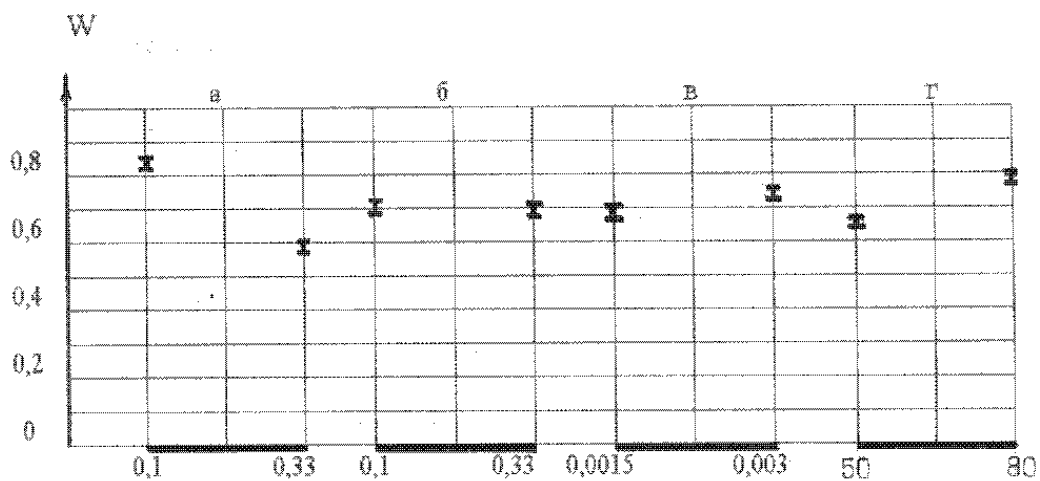


Рис. 2. Результаты дисперсионного анализа влияния массовой доли уксусной кислоты (а), массовой доли пероксида водорода (б), концентрации катализатора, г/моль/л (в) и температуры, °С (г) на W : 95-процентные доверительные интервалы

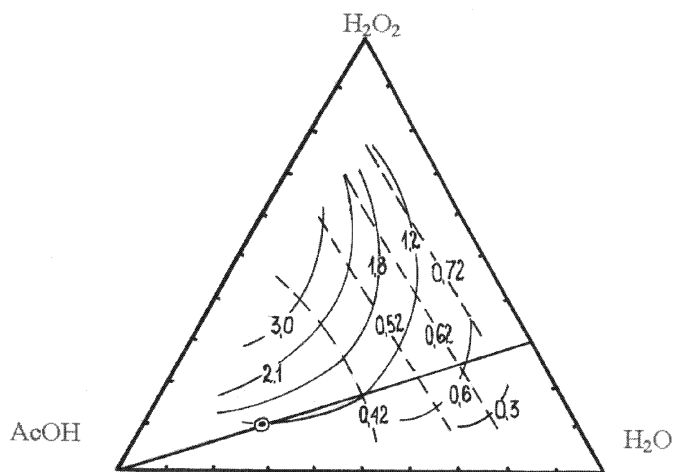


Рис. 3. Изолинии $[AcOOH]_{max}$ (сплошные линии) и $[W]$ (пунктирные линии) на диаграмме «состав–свойство»

Наибольшая величина $[AcOOH]_{\max}$ может быть получена при примерно равных массовых долях пероксида водорода и уксусной кислоты в смеси, что соответствует отношению мольных долей этих компонентов около 0.5. Разбавление реакционной смеси водой, естественно, снижает величину $[AcOOH]_{\max}$, но при каждой фиксированной степени разбавления оптимальным по этому параметру остается отношение $AcOH : H_2O_2 \approx 1$ (по массе).

Нанесенные на этот же график изолинии W имеют другой вид. Наиболее рационально пероксид водорода расходуется при большом избытке уксусной кислоты. Так, при начальном соотношении массовых долей уксусной кислоты, пероксида водорода и воды $0.8 : 0.1 : 0.1$ более 63% израсходованного пероксида водорода идет на образование перуксусной кислоты и менее 37% – на побочные реакции; при соотношении тех же компонентов $0.1 : 0.8 : 0.1$ только 28% пероксида водорода расходуется на образование $AcOOH$, а 72% разлагается на воду и кислород.

Таким образом, мы имеем дело с компромиссной задачей оптимизации. Необходимость поиска компромиссного решения обусловлена тем, что изолинии параметров оптимизации $[AcOOH]_{\max}$ и W на диаграмме «состав – свойство» несимбатны.

Для технических целей пероксид водорода обычно используется в виде 30%-ного водного раствора – пергидроля. Если варочный раствор готовить смешиванием «ледяной» уксусной кислоты и пергидроля, то в барицентрических координатах геометрическим местом точек, отвечающих разным составам смесей, будет прямая, пересекающая концентрационный треугольник (см. рис. 3). Оптимальное решение следует искать сре-

ди точек этой прямой. Очевидно, при названном ограничении оптимальному составу варочного раствора соответствуют окрестности точки, отмеченной кружком: массовая доля уксусной кислоты 0.65; пероксида водорода – 0.10; воды – 0.25. Такой раствор получается при смешивании 65% ледяной уксусной кислоты и 35% пергидроля. Это решение задачи обеспечивает получение следующих результатов реакции: $[AcOOH]_{\max} = 1,2$ моль/л; $\tau^* = 25$ ч; $W = 0,36$.

Выводы

Оптимальные условия приготовления варочного раствора для окислительной делигнификации древесины позволяют существенно уменьшить потери пероксида водорода на побочные реакции.

Список литературы

1. С.И. Суворова, М.О. Леонова, И.Л. Шапиро, Р.З. Пен. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 3. Синергетические свойства катализаторов окисления // Лесной журнал. 1996. №1–2. С. 22–26.
2. Патент РФ 2042004. Способ получения волокнистого полуфабриката для изготовления бумаг / С.И. Суворова, Р.З. Пен, Е.Б. Мельников, М.О. Леонова, А.В. Бывшев, Е.Ю. Беляев // БИ. 1995. №23.
3. М.О. Леонова. Окислительная делигнификация древесины в системе «пероксид водорода–уксусная кислота–вода–пероксокомплексы переходных металлов». Дисс. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1996. 179 с.
4. Р.З. Пен, В.Р. Пен. Кинетика делигнификации древесины. Красноярск, 1998. 200 с.
5. Х. Аренс, Ю. Лейтер. Многомерный дисперсионный анализ // М., 1985. 350 с.
6. В.П. Боровиков, И.П. Боровиков. STATISTICA. Статистический анализ и обработка данных в среде Windows // М., 1997. 608 с.

Поступило в редакцию 02.04.1999.