

УДК 634.086.3:547.722.1

**КИНЕТИКА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ
В УСЛОВИЯХ ИНАКТИВАЦИИ ЛИГНИНА**

д-р хим. наук М.А. ЗИЛЬБЕРГЛЕЙТ
(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск);
канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет)

Рассматриваются особенности кинетики реакции инактивации на примере делигнификации древесины ели водными растворами уксусной кислоты. Под инактивацией следует понимать изменение природы реагирующего вещества в ходе реакции, которая приводит к падению его реакционной способности. Приведены примеры протекания реакции делигнификации в водных растворах уксусной кислоты, которые сопровождаются автозамедлением. Для описания кинетики реакции предлагается использовать кинетические уравнения, в которых константа скорости реакции является монотонной функцией времени. В качестве метода поиска параметров использовано последовательное квадратичное программирование. Показано, что предложенное кинетическое описание процесса позволяет повысить степень соответствия опытных и расчетных данных, что значительно улучшает традиционный подход, который рассматривает кинетику реакции делигнификации как реакцию первого порядка.

Ключевые слова: кинетика реакции, инактивация лигнина, водные растворы уксусной кислоты.

Введение. Явление инактивации или торможения реакции (автозамедление), как принято называть в некоторых исследованиях в химии природных и синтетических полимеров, не имеет широкого распространения. Однако инактивация встречается в таких достаточно важных для промышленности процессах, как получение целлюлозы, гидролиз полиакриламида, щелочной гидролиз полиметилакрилата, хлорирование полиэтилена и гидролиз полисахаридов [1].

Так, известно, что реакция гидролиза полиакриламида резко замедляется при накоплении в нем карбоксильных групп [2]. При глубоких конверсиях наблюдается блокирование амидных групп двумя ионизированными карбоксильными группами. Для описания такого процесса авторы некоторых работ применяют различные приемы для того, чтобы более или менее корректно изложить кинетику процесса. Наиболее известным из приемов описания кинетики в условиях инактивации (автозамедления) является использование дополнительной аппроксимирующей функции, которую вводят в кинетические уравнения, чтобы получить удовлетворительные результаты [2].

Накопление карбоксильных или сложноэфирных групп в полисахаридах также влияет на реакционную способность гликозидной связи к гидролизу [3].

Основная часть. Лигнин древесины как предмет кинетического исследования в силу целого ряда причин физического и химического характера является весьма сложным объектом. Явление инактивации лигнина, под которым мы понимаем непрерывное уменьшение его реакционной способности в определенных условиях, описывалось в литературе [4].

Обычно явление инактивации лигнина описывают в процессах, в которых варочный щелок представляет собой кислые водные растворы солей сернистой кислоты. Впервые термин «черная варка» был предложен при описании именно таких процессов. Однако и при проведении органосольвентных варок, которые, как правило, протекают в кислой среде, также наблюдается инактивация лигнина (в частности, при проведении процессов делигнификации водными растворами уксусной кислоты).

Рассмотрим, какие основания позволяют утверждать, что при удалении лигнина водными растворами уксусной кислоты наблюдается его инактивация. В [5] приведены данные по описанию кинетики делигнификации древесины ели 75%-ными растворами уксусной кислоты в интервале температур 145...175 °С. Для описания формальной кинетики авторы исходили из предположения о топахимическом ходе реакции. Поэтому для описания данных (рисунок 1) были использованы уравнения: Колмогорова – Ерофеева; Праута – Томпкинса; Гистлинга – Браунштейна; трехмерной диффузии; сжимающего объема; степенного и экспоненциального типа; полихронной кинетики. При построении графических анаморфоз обнаружено, что ни одно из приведенных уравнений не в состоянии описать ход реакции в виде одной прямой. При обработке экспериментальных данных авторам приходилось делить анаморфозы на две части, т.е. наблюдался излом, что свидетельствует об уменьшении реакционной способности субстрата.

Ранее, в работе [5], нами показано, что предгидролиз еловой древесины водой при температуре 160 °С в течение 1,5 часа приводит к тому, что при последующей делигнификации 75%-ной уксусной кислотой

содержание остаточного лигнина в остатке вдвое выше по сравнению с контролем. Аналогичная предобработка 0,1%-ным раствором серной кислоты при 160 °С в течение 1,5 часа обнаруживает так называемую «черную варку» [3], делигнификация практически не происходит.

Очевидно, что в приведенных выше условиях добиться полного удаления лигнина невозможно, т.е. наблюдается явление кинетической остановки.

В [5; 6] приведены данные о соотношении лигнина Классона и кислоторастворимого лигнина в остатках после делигнификации лиственных пород древесины 75%-ной уксусной кислотой, причем установлено, что доля кислоторастворимого лигнина по ходу процесса непрерывно уменьшается. Показано, что выделение уксуснокислого лигнина в потоке сопровождается непрерывным увеличением молекулярной массы. При этом, исходя из данных нитробензольного окисления лигнинов, доля выхода ванилина падает, что свидетельствует в пользу протекания процессов конденсации в лигнинах по ходу варки. Кроме того, в полученных образцах лигнина возрастает также отношение С/Н.

Природа инактивации древесины в кислой среде до сих пор неясна. Так, в [5] приведены результаты многократного использования отработанного водного раствора уксусной кислоты при делигнификации древесины ели. При этом количество продуктов деструкции в варочном щелоке непрерывно возрастало. При пяти циклах варки выход и содержание остаточного лигнина в остатке практически не изменились. Таким образом, маловероятно, что продукты деструкции лигнина принимают участие в процессах инактивации. Очевидно, эти процессы происходят на уровне макромолекул в матрице древесного вещества.

Таким образом, под причиной инактивации следует понимать изменение природы реагирующего вещества в ходе реакции, которая приводит к падению его реакционной способности.

Классическим определением скорости реакции служит понятие о том, что скорость реакции определяется температурой, временем и природой вещества. Так как в приведенных примерах природа вещества непрерывно изменяется, то необходимо учитывать эти изменения в ходе процесса изучения кинетики.

До сих пор нам неизвестны случаи описания формальной кинетики делигнификации древесины в условиях его непрерывной инактивации. Поэтому целью данной работы является исследование возможности описания формальной кинетики делигнификации древесины ели 75%-ным раствором уксусной кислоты при повышенной температуре при помощи уравнений, учитывающих непрерывное падение реакционной способности лигнина.

Экспериментальная часть. Древесные опилки ели (фракция < 0,25 мм) предварительно обессмоленные спиртобензольной смесью обрабатывали в стальных автоклавах из нержавеющей стали 75%-ной уксусной кислотой. Температурный режим 145, 155, 165, 175 °С поддерживался с точностью $\pm 0,1$ °С. Время начала процесса отмечали по достижению заданной температуры внутри автоклава. После завершения процесса остаток промывали 75%-ной уксусной кислотой, затем водой, 2%-ным раствором едкого натра и водой до нейтральной реакции по универсальной бумаге. В древесных остатках определяли содержание лигнина по Классону в модификации Комарова [7]. Кислоторастворимый лигнин в остатках отсутствовал. Результаты экспериментальных исследований приведены на рисунке 1.

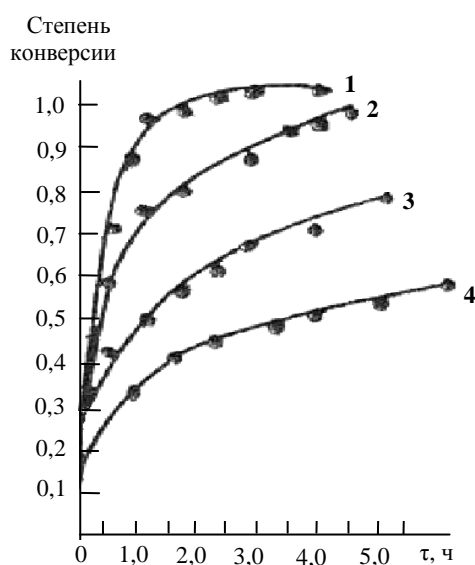


Рисунок 1. – Кинетические кривые делигнификации древесины ели 75%-ной серной кислотой при температуре 175 °С (1), 165 °С (2), 155 °С (3), 145 °С (4)

Результаты и обсуждение. Таким образом, за основу неформального описания процесса принято положение о том, что реакционная способность природного лигнина является переменной величиной и падает по ходу протекания реакции. Следовательно, классическое уравнение реакции первого порядка можно написать следующим образом:

$$dC/dt = -k(t)c,$$

где $k(t)$ – коэффициент инактивации, учитывающий падение реакционной способности субстрата по ходу процесса.

Очевидно, что самый простой способ представления константы инактивации – использование монотонно убывающей функции, например, в виде полинома типа

$$k(t) = a + bt + ct^2. \quad (1)$$

Интегрирование дифференциального уравнения позволяет получить выражение

$$C = \exp - (at + bt^2 / 2 + ct^3/3), \quad (2)$$

где C – доля оставшегося лигнина в остатке; a, b, c – безразмерные параметры уравнения.

На параметры были наложены следующие ограничения: $a > 0, b < 0, c < 0$.

Возможно и более сложное описание: зависимость $k(t)$ от t является монотонно убывающей функцией, в пределе стремящейся к нулю, либо имеет асимптоту, не равную нулю.

Таким образом, одна из функций, которая соответствует такому требованию, может иметь следующий вид:

$$k = d + a \exp(-ct). \quad (3)$$

После интегрирования данных уравнений получим для (3)

$$c = \exp - (dt - (a/c) \cdot \exp(-ct) + a/c), \quad (4)$$

где a, d, c – безразмерные параметры уравнения.

В качестве метода поиска параметров использовано последовательное квадратичное программирование.

В таблице 1 приведены результаты расчета для предложенных уравнений и формального уравнения первого порядка.

Таблица 1. – Расчетные параметры кинетики делигнификации древесины ели 75%-ной уксусной кислотой в интервале температур 145...175 °С

Температура, °С	Модель (1), (2)				Модель (3), (4)				Кинетическое уравнение первого порядка	
	a	b	c	$R^2_{испр}$	d	a	c	$R^2_{испр}$	k	$R^2_{испр}$
145	0,295	-0,033	0,00	0,95	0,058	1,380	3,723	0,95	0,166	0,72
155	0,569	-0,075	0,00	0,92	0,160	1,781	4,043	0,99	0,350	0,78
165	1,383	-0,238	0,00	0,92	0,520	2,188	5,218	0,93	1,003	0,79
175	2,249	-0,463	0,00	0,99	0,001	3,089	1,279	0,98	1,850	0,95

Очевидно, что коэффициенты корреляции между опытными и расчетными данными для моделей с учетом инактивации выше, чем при использовании обычной кинетической модели первого порядка.

Для первой модели коэффициент b позволяет оценить склонность к инактивации лигнина при различных температурах обработки. Например, при температуре 175 °С падение реакционной способности лигнина на порядок выше, чем при температуре 145 °С. Наибольшая склонность к инактивации проявляется в интервале температур 155...165 °С – увеличение значения коэффициента примерно в 3,2 раза, в то время как при увеличении температуры в диапазоне 145...155 °С – в 2,3 раза, а при увеличении температуры в интервале 165...175 °С – в 1,9 раза.

Аналогичные данные демонстрирует и анализ второй модели. При этом величина параметра d , равная 0,001, свидетельствует в пользу кинетической остановки реакции при температуре 175 °С.

Выводы. Использование традиционного уравнения первого порядка не позволяет с достаточной точностью сопоставить опытные и расчетные данные в условиях инактивации лигнина. При переходе

к моделям, которые учитывают непрерывную потерю реакционной способности лигнина, можно получить достаточно высокую корреляцию между экспериментом и расчетом, что позволяет говорить о механизме делигнификации, который включает в себя стадию падения реакционной способности природного лигнина в ходе процесса его удаления водными растворами уксусной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов, В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям / В.А. Кабанов. – М. : Химия, 1985. – 224 с.
2. Kudryavtsev, Y.V. On the kinetics of polyacrylamide alkaline hydrolysis / Y.V. Kudryavtsev, A.D. Litmanovich, N.A. Plate // *Macromolecules*. – 1998. – № 14, V. 31. – P. 4642–4644.
3. Шарков, В.И. Химия гемицеллюлоз / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина. – М. : Лесная промышленность, 1972. – 440 с.
4. Шорыгина, Н.Н. Реакционная способность лигнина / Н.Н. Шорыгина, В.М. Резников, В.В. Елкин. – М. : Наука, 1976. – 368 с.
5. Зильберглейт, М.А. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты / М.А. Зильберглейт, Б.С. Симхович, В.М. Резников // *Химия древесины*. – 1986. – № 6. – С. 28–34.
6. Симхович, Б.С. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты / Б.С. Симхович, М.А. Зильберглейт, В.М. Резников // *Химия древесины*. – 1986. – № 3. – С. 34–38.
7. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 319 с.

Поступила 15.02.2018

**KINETICS OF DELIGNIFICATION OF SPRUCE WOOD
UNDER CONDITIONS OF INACTIVATION OF LIGNIN**

M. ZILBERGLEIT, S. JAKUBOVSKI

Features of kinetics of reaction of inactivation on an example of delignification of wood of a fir-tree by aqueous solutions of acetic acid are considered. Under inactivation should be understood as a change in the nature of the reacting substance during the reaction, which leads to a drop in its reactivity. Numerous examples of delignification reaction in aqueous solutions of acetic acid, which are accompanied by autosampling, are given. To describe the reaction kinetics, it is proposed to use kinetic equations in which the reaction rate constant is a monotone time function. It is shown that the adequacy of the proposed kinetic description significantly exceeds the traditional description of reaction kinetics as a first-order reaction.

Keywords: *reaction kinetics, lignin inactivation, aqueous solutions of acetic acid.*