

**ИЗВЕСТИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЙ
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКОЙ
АКАДЕМИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2010**

И. П. Дейнеко,
доктор химических наук, профессор
ipdeineko@mail.ru

А. С. Хакало, студент
Санкт-Петербургская государственная
лесотехническая академия

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА КАТИОНИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

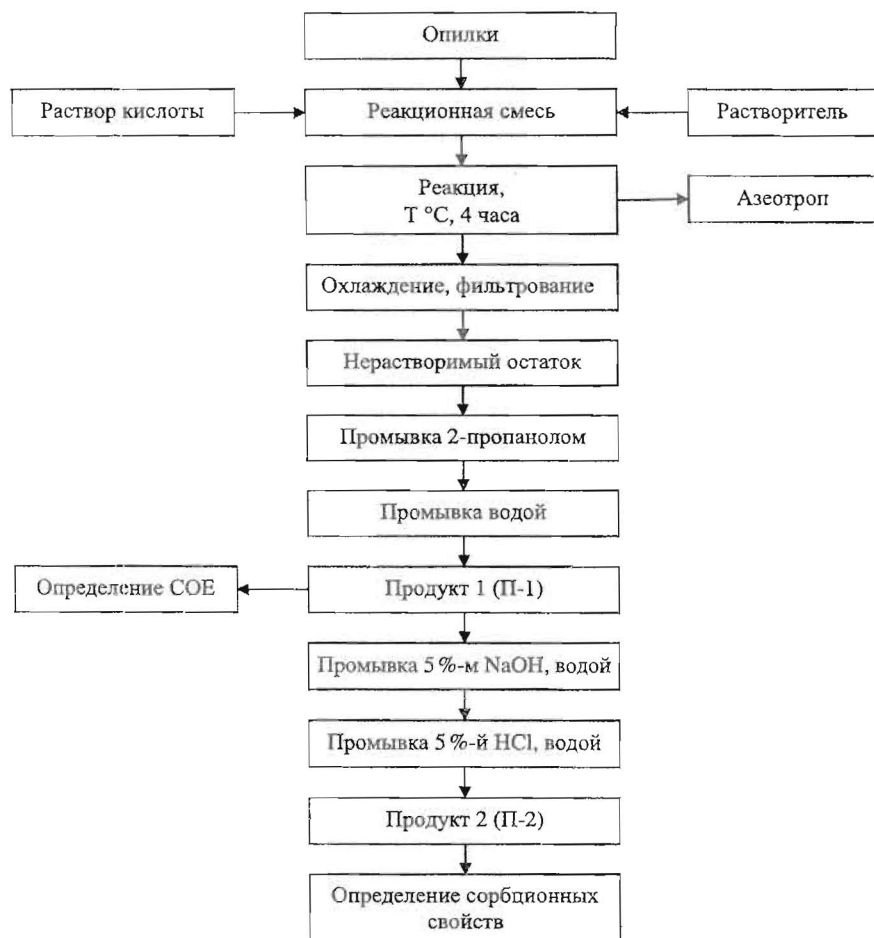
Древесина, серная кислота, деструкция, конденсация, дегидратация, сульфирование, катионит.

Wood, sulfuric acid, destruction, condensation, dehydration, sulfonation, cation-exchange resin.

Перспективным направлением химической переработки лигноцеллюлозных материалов, в том числе и древесины, является производство на их основе сорбентов с ионообменными свойствами, потребность в которых весьма значительна [1]. Известно, что при обработке древесной массы концентрированной серной кислотой образуется продукт, имеющий повышенное содержание углерода (63 %) и проявляющий катионообменные свойства [2]. Имеются сведения о возможности получения катионитов обработкой древесного сырья водным раствором серной кислоты 70 %-й концентрации; использование разбавленной кислоты позволяет существенно снизить расход реагента [3; 4]. Так, при обработке березовой стружки 70 %-й серной кислотой при высоком выходе продукта (82 %), имеющего полную обменную емкость 5,9 мг-экв/г, расход кислоты в расчете на моногидрат составил 2,3 т/т продукта. Использование более разбавленных, чем в указанных выше работах растворов серной кислоты может позволить еще более снизить ее расход. На принципиальную возможность получения из древесины обогащенного углеродом продукта обработкой сырья сильно разбавленными растворами кислоты указывают результаты недавно выполненного исследования [5]. В частности, было показано, что после азеотропной отгонки воды от пропитанных 1 %-м раствором серной кислоты древесных опилок с последующим их нагреванием до 170 °С получается нерастворимый остаток с выходом 63 % и содержанием углерода 67 %. Однако вследствие низкой

концентрации и малого расхода кислоты содержание ионообменных групп в продукте было невелико (1,9 мг-экв/г), и они представляли собой преимущественно слабокислотные, вероятно, фенольные функциональные группы.

В настоящей работе было изучено влияние концентрации и расхода серной кислоты на выход и ионообменные свойства катионитов, полученных из древесных опилок. Общая схема эксперимента приведена ниже.



Общая схема проведения эксперимента

В качестве сырья использовали еловые и осиновые опилки (фракция – 0,5...2,0 мм). В еловых опилках содержалось 1,3 % экстрагируемых диэтиловым эфиром веществ и 28,2 % лигнина; в осиновых опилках – 0,6 % экстрактивных веществ и 19,4 % лигнина. Условия опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия обработки опилок растворами серной кислоты

№ опыта	Сырье	Растворитель	$T_{\max}$, °C	Концентрация H_2SO_4 , %	Расход H_2SO_4 , %*
1.1	Еловые опилки	...	133	95	1093
2.1		Гептан	98	39	338
3.1		Гептан	98	31	248
3.2		Октан	125		
3.3		Декан	174		
4.1		Гептан	98	20	140
4.2		Октан	125		
4.3		Декан	174		
5.1	Осиновые опилки	Гептан	98	39	338
5.2		Октан	125		
5.3		Нонан	151		
5.4		Декан	174		

* Расход кислоты дан в расчете на исходное сырье.

Обработку опилок осуществляли водными растворами серной кислоты в диапазоне концентраций 20...95 %. Для обеспечения равномерного распределения реагента в сырье опилки (10 г) помещали в раствор (60 мл) серной кислоты заданной концентрации. После пропитки сырья осуществляли удаление воды из реакционной смеси методом азеотропной отгонки, для чего в систему добавляли не смешивающийся с водой органический растворитель (60 мл).

Процесс обработки образцов заключался в кипячении приготовленной смеси в колбе, снабженной ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником. В качестве растворителей использовались *n*-алканы, которые не могли реагировать в ходе процесса с серной кислотой: гептан, октан, нонан, декан. Общая продолжительность процесса составляла четыре часа; при этом основная часть воды отгонялась в первый час. За максимальную температуру обработки принимали температуру кипения чистого растворителя.

Опыт 1.1, в отличие от остальных, проводили в отсутствие растворителя и в процессе обработки воду не отгоняли. Опилки при нагревании начинали темнеть и после отгонки основной части воды приобретали черный цвет.

По окончании процесса нерастворившийся остаток отфильтровывали и промывали для удаления низкомолекулярных веществ сначала изопропиловым спиртом (2-пропанолом), а затем водой до нейтральной реакции среды и обесцвечивания элюата. Полученный продукт (П-1) высушивали при 70 °С и после определения выхода находили его полную катионообменную емкость статическим методом (СОЕ) [6]. Поскольку, как было замечено при анализе П-1, материал содержал растворимые в щелочной среде вещества, аликвотную часть П-1 последовательно промывали 5 % NaOH, водой, 10 % HCl и снова водой до нейтральной реакции. В полученном конечном продукте (П-2) после высушивания (70 °С) и нахождения выхода определяли СОЕ и содержание сильнокислотных и слабокислотных групп динамическим методом [6].

Результаты экспериментов, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о существенном влиянии на выход и свойства продуктов как концентрации (расхода) серной кислоты, так и температуры. С повышением температуры выход П1 и П2 увеличивается. При этом более значительное повышение выхода происходит при использовании раствора кислоты большей концентрации. Так, при обработке еловых опилок 31 %-й серной кислотой при повышении температуры с 98 до 174 °С выход П2 увеличивается с 51,3 до 72,8 %, т. е. на 21,5 % больше. При использовании же 20 %-го раствора кислоты выход продукта в этом же диапазоне температур повышается от 50 до 64 %.

Поскольку в кислой среде компоненты древесины претерпевают как реакции деструкции, так и реакции конденсации, повышение выхода нерастворимого остатка с ростом температуры свидетельствует об усилении конденсационных процессов. Протеканию названных реакций способствует

Выход и ионообменные свойства продуктов

№ опыта	П1		П2			
	Выход, %	СОЕ, ммоль/г	Выход, %	СОЕ, ммоль/г	Сильнокислотные группы, ммоль/г	Слабокислотные группы, ммоль/г
1.1	69,7	4,6	61,9	5,9	1,0	3,6
2.1	57,4	3,9	50,2	4,1	0,32	4,0
3.1	59,0	3,4	51,3	4,1	0,54	2,4
3.2	67,4	5,1	58,7	5,2	1,2	3,9
3.3	75,1	4,4	72,8	4,9	1,1	2,6
4.1	56,2	3,1	50,0	3,4	0,27	2,3
4.2	66,6	4,7	57,7	5,0	1,1	3,7
4.3	72,4	3,3	64,0	3,6	0,74	3,5
5.1	54,0	4,4	49,1	4,7	0,28	4,4
5.2	55,6	5,3	52,4	5,9	0,83	5,3
5.3	62,8	5,7	58,5	6,2	1,1	5,8
5.4	78,3	5,0	70,1	7,1	1,1	6,0

непрерывное удаление из реакционной смеси воды. Косвенным подтверждением важной роли реакций конденсации является также и факт снижения содержания с повышением температуры в нерастворимом остатке щелочерастворимых веществ, количество которых можно оценить по разности между выходами П1 и П2.

Образующиеся ионогенные группы продуктов имеют двойственную природу. В ходе процесса происходит накопление как сильнокислотных (сульфо-кислотных), так и слабокислотных (фенольных и карбоксильных) групп. Прослеживается определенная тенденция увеличения обменной емкости с повышением концентрации и расхода серной кислоты. Однако даже при относительно невысокой концентрации серной кислоты (20 %) полная ионообменная емкость сорбентов (СОЕ) достаточно высока и превышает 3 ммоль/г.

Обращает на себя внимание то, что основными ионогенными центрами в полученных сорбентах являются слабокислотные группы. Содержа-

ние сильнокислотных группировок относительно невелико, и максимальная их концентрация (1,0...1,1 ммоль/г) практически не зависит от начальной концентрации серной кислоты. Относительно невысокую мольную долю сильнокислотных групп можно объяснить высокой степенью конденсированности продукта и отсюда низкой концентрацией реакционных центров, способных вступать в реакции сульфирования. При этом концентрация таких центров в условиях эксперимента в изученном диапазоне расхода серной кислоты, по-видимому, примерно одинакова, что и объясняет близкое содержание сильнокислотных групп.

Зависимость накопления ионогенных групп от температуры в целевых продуктах, полученных из разного вида сырья различна.

Увеличение температуры от 98 до 125 °С при обработке еловых опилок приводит к повышению концентрации кислотных центров. При дальнейшем увеличении температуры до 174 °С ионообменная емкость катионитов снижается. Данное явление можно объяснить как усилением реакций конденсации, приводящим к образованию четвертичных атомов углерода, так и восстановлением серной кислоты до диоксида серы.

В случае же осиновых опилок содержание ионогенных групп при повышении температуры возрастает вплоть до 174 °С и это, очевидно, связано с накоплением фенольных гидроксидов, образующихся в результате отщепления метоксильных групп, количество которых в лигнине лиственной древесины значительно выше, чем в лигнине хвойных пород. Иллюстрацией этого является увеличение содержания преимущественно слабокислотных катионообменных центров по мере повышения температуры обработки (см. табл. 2).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что обработкой древесного сырья разбавленными растворами серной кислоты с удалением избытка воды можно получать полифункциональные катиониты с высокой ионообменной емкостью при относительно небольшом расходе кислотного реагента.

Библиографический список

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть II [Текст]. – СПб.: НПО «Профессионал», 2005. – 1142 с.

2. Древесный уголь. Получение, основные свойства и области применения древесного угля [Текст] / О. В. Бронзов, Г. К. Уткин, А. Н. Кислицын, О. В. Морозова, С. И. Василевская. – М.: Лесн. пром-сть, 1979. – 136 с.

3. Крайнова, Е. А. Разработка технологии сульфокатионитов методом сернокислотного обугливания различных видов целлюлозосодержащих твердых отходов [Текст] / Е. А. Крайнова : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2008. – 19 с.

4. Крайнова, Е. А. Получение углеродного сульфокатионита методом сернокислотного обугливания целлюлозосодержащих отходов [Текст] / Е. А. Крайнова, А. И. Родионов, А. В. Ким // Экология и промышленность России. 2008. № 3. – С. 21–23.

5. Дейнеко, И. П. Изучение кислотнокаталитических превращений древесины [Текст] / И. П. Дейнеко, И. С. Круглова, И. В. Дейнеко // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – СПб.: СПбГЛТА, 2010. Вып. 190. – С. 134–141.

6. Мархол, М. Ионнообменники в аналитической химии [Текст] : В 2 ч. / М. Мархол. – М.: Мир, 1985. Ч. 1. – 264 с.

При обработке древесных опилок серной кислотой получается катиониты. С увеличением концентрации серной кислоты и температуры выход и катионообменная емкость катионитов возрастают.

* * *

After treatment of wood sawdust with sulfuric acid cation-exchange sorbent is being prepared. With sulfuric acid concentration and temperature of treatment increase yield and cation-exchange capacity also increase.