

**ИЗВЕСТИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЙ
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКОЙ
АКАДЕМИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2011**

Иван Павлович Дейнеко,
доктор химических наук, профессор
ipdeineko@mail.ru

Ирина Сергеевна Круглова, студент

Ирина Валерьевна Дейнеко,
кандидат химических наук, доцент

*Санкт-Петербургская государственная
лесотехническая академия*

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КИСЛОТНОГО РЕАГЕНТА НА КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина, кислоты, катализ, деструкция, конденсация, дегидратация, катионит, обменная емкость.

Wood, acids, catalysis, destruction, condensation, dehydration, cation-exchange resin, exchange capacity.

Введение. При обработке древесных опилок водным раствором серной кислоты с отгонкой воды в ходе процесса происходит образование нерастворимого в органических растворителях и в водных растворах щелочи и кислоты продукта, проявляющего катионообменные свойства [1]. Установлено также [1, 2], что в полученном сорбенте присутствуют как сильнокислотные, так и слабокислотные группы. Образование сильнокислотных центров, очевидно, связано с введением в нерастворимую сетчатую матрицу продукта сульфоновокислых групп. Слабокислотные группы являются основными ионогенными центрами получаемых сорбентов; их мольная доля достигает 80 %. Они образуются из компонентов древесины в результате кислотно-катализируемых реакций.

Как известно, слабокислотные катиониты находят широкое применение в различных областях [3]. Поэтому дальнейшее изучение кислотно-каталитических превращений древесины, следствием чего может стать разработка достаточно простого способа получения катионообменных сорбен-

тов из древесных отходов, представляет значительный интерес. Однако при использовании в качестве катализатора серной кислоты часть продукта растворима в водно-щелочном растворе, что, вероятно, связано с введением в промежуточно образующиеся структуры сульфоновокислых групп. В результате этого выход катионита получается относительно невысоким [1]. По-видимому, использование в качестве реагентов других кислот позволит значительно снизить количество растворимых в щелочном растворе веществ и тем самым повысить выход катионообменного сорбента.

В данной статье приведены результаты исследования влияния природы кислотного реагента на выход основных продуктов кислотно-каталитической обработки древесины.

Методика эксперимента. В качестве исходного сырья использовали сосновые опилки (0,25–0,5 мм), содержащие 5,22 % экстрактивных веществ (экстрагент – этоксиэтан) и 26,7 % лигнина.

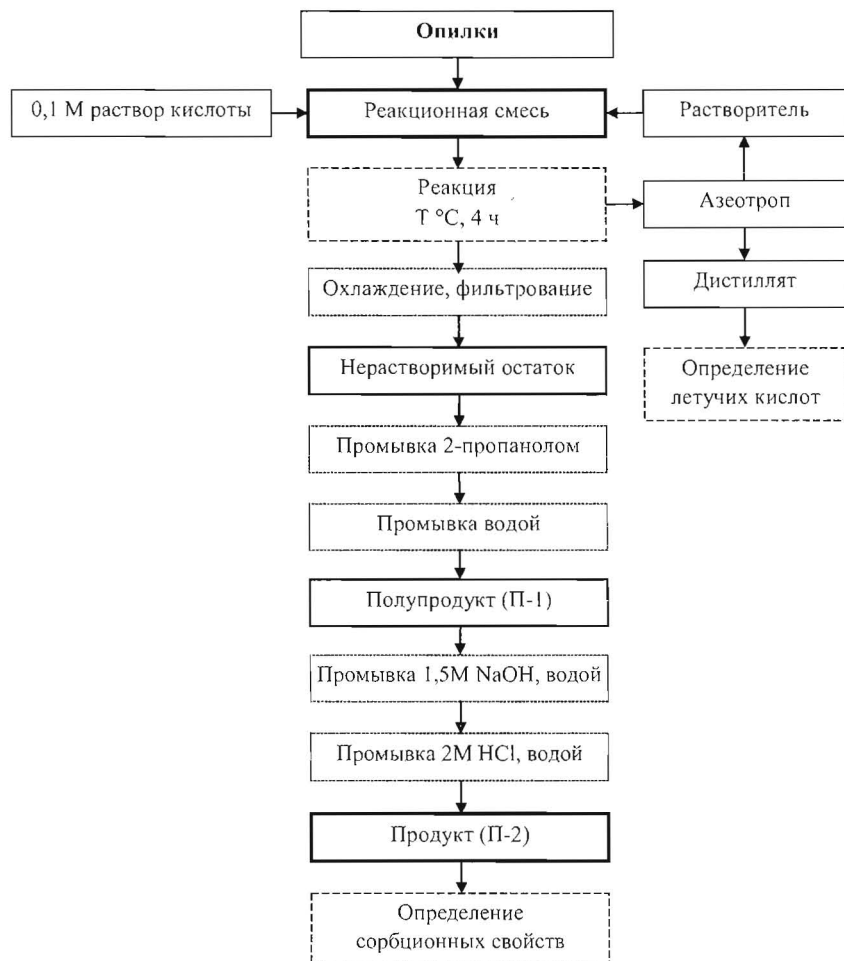
Опыты проводили в соответствии с ранее разработанной методикой [1] (см. также далее общую схему эксперимента).

В качестве исходной реакционной среды использовали 0,1-молярные растворы неорганических (H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4) и органических ($4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, ClCH_2COOH) кислот.

Навеску сырья (10 г) пропитывали избыточным количеством 0,1 М раствора кислоты (60 мл) в течение 15 мин. Удаление воды из реакционной смеси осуществляли азеотропной отгонкой, используя в качестве антренера м-ксилол (70 мл). Общая продолжительность процесса составляла 4 ч, при этом основная часть воды отгонялась примерно за 1 ч. За максимальную температуру обработки принимали температуру кипения растворителя (139 °C). По окончании реакции и после охлаждения реакционной смеси нерастворившийся материал отделяли от антренера и экстрагировали из твердого остатка низкомолекулярные продукты деградации изопропиловым спиртом (2-пропанолом), а затем отмывали от остаточных количеств кислоты и гидрофильных веществ водой до нейтральной реакции среды и обесцвечивания элюата. Полученный полупродукт (П-1) высушивали в вакуумном эксикаторе, используя в качестве осушителя P_2O_5 , и определяли его выход. Для удаления из продукта веществ, растворимых в щелочи, П-1 промывали раствором 1,5 М NaOH до обесцвечивания раствора. Далее сорбент отмывали от щелочи водой и переводили его в H^+ -форму, обрабатывая 1,5 М HCl. После этого катионит

промывали водой до нейтрального значения pH, высушивали до постоянной массы в вакуум-эксихаторе над P_2O_5 и определяли выход целевого продукта (П-2). По разности между выходами П-1 и П-2 рассчитывали количество веществ, растворимых в щелочи.

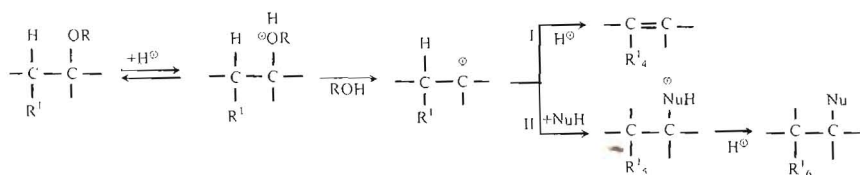
В дистилляте проводили количественное определение летучих кислот, для чего титровали аликвотную часть дистиллята 0,1 N NaOH в присутствии фенолфталеина и вычисляли их количество в расчете на уксусную кислоту.



В сорбентах определяли содержание сильнокислотных и слабокислотных групп по следующей методике.

В небольшую колонку помещали около 1 г катионита, заливали 30 см дистиллированной воды и оставляли катионит набухать в течение суток. Далее для определения ионогенных центров через набухший катионит пропускали последовательно по 100 см 0,5 н NaCl (сильнокислотные группы), 0,5 н CH_3COONa (условно названные карбоксильными группами) и 0,1 н NaOH (условно названные енольными гидроксильными группами) приблизительно со скоростью 1,6 см³/мин. После пропускания растворов электролитов катионит промывали дистиллированной водой (по 50 см³ после растворов NaCl и CH_3COONa и 200 см после раствора NaOH), присоединяя элюаты к раствору соответствующего электролита. По количеству образовавшейся из хлорида натрия соляной кислоты рассчитывали содержание в сорбенте сильнокислотных групп, по количеству уксусной кислоты, образовавшейся из ацетата натрия, – содержание карбоксильных групп, а по количеству поглощенного гидроксида натрия – содержание енольных (в том числе и фенольных) гидроксильных групп.

Обсуждение результатов. На основании существующих теоретических представлений [4] механизм кислотно-каталитических превращений кислородсодержащих фрагментов древесины можно представить в виде следующей схемы:



Видим, что начальной стадией кислотно-каталитического процесса является атака кислородсодержащих группировок органических соединений, в том числе и аналогичных структур компонентов древесины (1) протоном, приводящая после отщепления гидроксисоединения (ROH) к появлению карбокатиона (3). Если R является атомом водорода, то эта реакция отражает процесс дегидратации. Если же R представляет собой углеродсодержащий фрагмент, например углеводный остаток полисахаридов или фрагмент лигнина, то отщепившееся гидроксисоединение будет продуктом деструкции макромолекулы.

Дальнейшие превращения карбокатиона (3) могут осуществляться по двум направлениям. Первое из них (I), отражающее депротонирование, приводит к образованию неопределенных структур, и если рассматривать суммарный процесс, обеспечивающий превращение 1 в 4, то в данном случае происходит реакция элиминирования. В соответствии с направлением II карбокатион подвергается атаке нуклеофила, и это направление отражает реакцию замещения в соединении 1 кислородсодержащей группировки. Если в роли нуклеофила выступает молекула воды, то происходит процесс деструкции макромолекул. В случае, когда нуклеофил представляет собой фрагмент органической молекулы с енольной или фенольной группой и атака карбокатиона осуществляется с участием атома углерода названной функциональной группы, эту реакцию относят к реакции конденсации. В роли нуклеофила может выступать также и молекула кислоты, и в этом случае происходит образование сложноэфирной группировки.

В соответствии с приведенной схемой большое влияние на направление превращений органических соединений должно оказывать присутствие воды в системе. При избыточном ее содержании значительную роль будут играть реакции деструкции компонентов древесины. В случае же ограниченного ее количества существенное развитие получают процессы конденсации, которые и обеспечивают образование сетчатой структуры целевого продукта.

Экспериментальные данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют о существенном влиянии природы кислоты на выход продуктов.

Таблица 1

**Выход продуктов, образующихся при кислотной обработке
сосновых опилок**

Реагент	Расход, % от а. с. д.	Выход продуктов, % от а. с. д.		
		сорбент	щелочерастворимые вещества	летучие кислоты
HClO ₄	6,4	64,6	12,9	3,7
H ₂ SO ₄	5,9	59,5	21,5	1,6
4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	11,1	75,1	8,1	2,0
H ₃ PO ₄	6,3	88,6	4,7	1,4
ClCH ₂ COOH	6,1	82,1	10,5	1,2

Основным продуктом при кислотно-каталитических превращениях древесины в принятых условиях является нерастворимый остаток. В значительном количестве в результате обработки накапливаются и вещества, растворимые в водно-щелочном растворе, представляющие собой продукты деструкции компонентов древесины. В ходе процесса образуются также и летучие кислоты, которые, за исключением опыта с хлорной кислотой, по-видимому, представлены уксусной кислотой, появляющейся в результате гидролиза ацетильных групп гемицеллюлоз. В случае же использования хлорной кислоты образование сравнительно большого количества летучих кислот можно объяснить окислительным действием реагента.

Наименьший выход катионита наблюдается при использовании серной кислоты в качестве реагента, что объясняется, как отмечалось выше, введением в продукты превращения компонентов древесины сульфоновокислых групп. Появление этих полярных групп препятствует включению образующихся фрагментов в нерастворимую полимерную матрицу, и они удаляются из продукта при обработке его щелочным раствором. При использовании сравнимой по силе с серной кислотой толуолсульфокислоты, взаимодействие которой с компонентами древесины не приводит к образованию сильнополярных веществ, выход катионита значительно выше.

Относительно низкий выход сорбента наблюдается при обработке опилок хлорной кислотой. Очевидно, это связано как с высокой гидролитической активностью названной кислоты, представляющей собой самую сильную из взятых для опытов кислот, так и с ее окислительным воздействием на субстрат.

Наименьшая потеря массы в ходе обработки происходит при использовании в качестве реагентов фосфорной и хлоруксусной кислот. Сравнительно невысокая активность этих кислот объясняется относительно малой степенью их ионизации, а также расходом названных реагентов на реакции образования сложноэфирных групп.

В зависимости от природы использованной кислоты сорбционные свойства катионитов существенно различаются (табл. 2). В связи с низким расходом реагентов обменная емкость сорбентов относительно невысока. Отметим, что основными ионогенными центрами в полученных катионитах являются слабокислотные группы. Наибольшую обменную емкость имеют образцы, полученные с использованием в качестве катализатора фосфорной (2,2 мэкв/г) и хлорной (1,9 мэкв/г) кислот. При этом в сорбенте, полученном с фосфорной кислотой, содержание сильнокислотных групп

Сорбционные свойства полученных катионитов

Обменная емкость, мэкв/г	HClO ₄	H ₂ SO ₄	CH ₃ C ₆ H ₄ SOH	H ₃ PO ₄	ClCH ₂ COOH
Сильнокислотные группы	0,13	0,33	0,14	0,83	0,13
Слабокислотные группы. В том числе:	1,78	0,63	0,66	1,39	0,35
COOH	0,72	0,23	0,43	0,89	0,15
PhOH	1,06	0,40	0,23	0,50	0,20
Полная обменная емкость	1,91	0,96	0,80	2,22	0,48

(0,8 мэкв/г) значительно выше, чем в других образцах. Данный факт свидетельствует о включении в структуру целевого продукта фосфорнокислых групп. Также в этом образце наблюдается присутствие значительного количества слабокислотных групп (1,4 мэкв/г), названных условно карбоксильными. Это вероятно объясняется участием в обмене с ацетатом натрия протона второй гидроксильной группы, проявляющей более слабые кислотные свойства.

Самое низкое содержание ионогенных центров имеет образец, полученный при использовании монохлоруксусной кислоты. Такой результат можно объяснить тем, что в данном случае при образовании сложноэфирных группировок снижается роль реакций дегидратации и дальнейших превращений образовавшихся структур в кислотные группировки.

Выводы. Обработка древесных опилок водными растворами кислот с отгонкой в ходе процесса воды позволяет получать катионообменные сорбенты при низком расходе кислотного реагента (6–11 % от массы исходного сырья). Наиболее высокий выход сорбентов, имеющих удовлетворительные ионообменные свойства, получается при использовании в качестве реагентов фосфорной и хлорной кислот.

Библиографический список

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

2. Дейнеко, И.П. Влияние концентрации серной кислоты на свойства катионитов, полученных из древесины [Текст] / И.П. Дейнеко, А.С. Хакало // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – Вып. 191. – СПб.: СПбГЛТА, 2010. – С. 195–201.

3. Меквабишвили, Т.В. Синтез, свойства и применение слабокислотных катионитов [Текст] / Т.В. Меквабишвили, Л.М. Ключева, М.П. Ковалева, Т.П. Вдовина, Н.Л. Лукьянова. – М.: НИИТЭХИМ, 1988. – Вып. 11. – 38 с.

4. Беккер, Г. Введение в электронную теорию органических реакций [Текст] / Г. Беккер. – М.: Мир, 1977. – 58 с.

Изучено влияние природы кислотного реагента (H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 , $4-CH_3C_6H_4SO_3H$, $ClCH_2COOH$) на кислотно-каталитические превращения древесины. Основным продуктом обработки является катионообменный сорбент, наибольший выход которого получается при использовании хлорной и фосфорной кислот.

* * *

Effect of the nature of the acid reagent to the acid-catalytic conversion of wood was studied. The main product of treatment is the cation exchange sorbent, the highest yield is obtained by using perchloric and phosphoric acids.