

кислоты в ином температурном диапазоне – от 363 до 393 К.

Величины констант скоростей разложения пероксида водорода, вычисленные по МНК на основании результатов экспериментов и уравнения (1), использовали в качестве количественной оценки стабильности системы.

Как и следовало ожидать, наибольшую стабильность проявляет раствор пероксида водорода в присутствии серной кислоты. Увеличение долей молибдата и вольфрамата заметно ускоряет разложение H_2O_2 . Наиболее интересным результатом оказалось наличие ясно выраженного антагонистического эффекта по отношению к обсуждаемой реакции у пары вольфрамат-молибдат, тогда как добавки серной кислоты вносят почти аддитивный вклад без признаков синергизма или антагонизма.

Энергия активации разложения пероксида водорода существенно зависит от соотношения катализаторов в их смеси. В присутствии только серной кислоты разложение протекает с относительно низкой энергией активации ($53,4 \pm 0,5$) кДж/моль. При введении в систему как вольфрамата, так и молибдата эффективная энергия активации этой реакции увеличилась примерно в два раза. При этом статистически значимыми оказались два эффекта взаимодействия первого порядка – для пар серная кислота – молибдат натрия и серная кислота – вольфрамат натрия, что проявилось в виде синергетического эффекта.

В дальнейшем это свойство смешанной каталитической системы удалось весьма эффективно использовать при оптимизации процесса делигнификации древесины пероксидом водорода с целью получения технической целлюлозы.

СИНЕРГИЗМ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Пен В.Р., Каретникова Н.В., Шапиро И.Л.,
Леонова М.О.

*Сибирский государственный технологический университет
Красноярск, Россия*

Окисление лигнина древесины в среде «пероксид водорода - уксусная кислота - вода» значительно ускоряется в присутствии каталитических количеств серной кислоты, которая под действием пероксида водорода превращается в пероксомоносерную кислоту – сильный окислитель. Аналогичным каталитическим

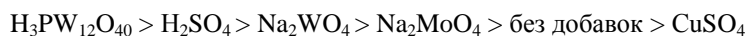
действием обладают некоторые соединения переходных металлов, в частности, молибденовая и вольфрамовая кислоты и их соли. Их каталитическое действие обусловлено быстрым образованием промежуточных пероксокомплексов, содержащих активный кислород в синглетной форме. Этот кислород затем медленно выделяется, окисляя уксусную кислоту с образованием перуксусной кислоты и регенерацией катализатора. В подобных системах нередко наблюдаются явления синергизма. Имеются сообщения о промотировании активности катализаторов веществами, которые не проявляют каталитических свойств. Так, в слабнокислой среде сульфат меди не катализирует распад пероксида водорода, а молибдат натрия дает слабый эффект. Их совместное применение повышает скорость реакции. В реакционной смеси появляется несколько промежуточных продуктов: молибдат образует пероксо-соединения; сульфат меди дает не менее двух промежуточных продуктов. Кроме того, образуются общие промежуточные продукты, представляющие собой пероксиды и состоящие из смешанных молибденово-медных пероксо-соединений.

В экспериментах сосновые опилки с размером частиц 0,5...2,0 мм обрабатывали смесью равных (по объему) количеств «ледяной» уксусной кислоты и 30 %-ного водного раствора пероксида водорода в присутствии катализаторов. Постоянные условия делигнификации: жидкостный модуль 20; температура 80 °С; продолжительность 60 мин; суммарный расход каталитических добавок 5 % от массы древесины (концентрация в растворе 0,25 %). В качестве каталитических добавок использовали вольфрамат натрия, молибдат натрия, фосфорновольфрамовую кислоту, серную кислоту, сульфат меди и их смеси в разных соотношениях, но при неизменном суммарном расходе. Результаты оценивали тремя выходными параметрами – степенями конверсии лигнина ϑ_L , углеводов ϑ_C и пероксида водорода $\vartheta_{H_2O_2}$. Параметр ϑ_L вычисляли как отношение $\vartheta_L = (L_0 - L)/L_0$ (где L_0 – исходное количество лигнина в образце; L – количество лигнина в твердом остатке после окончания реакции). Параметры ϑ_C и $\vartheta_{H_2O_2}$ определяли аналогично.

Все рассмотренные катализаторы оказывают существенное положительное влияние на степень конверсии лигнина – во всех случаях использования индивидуальных катализаторов $\vartheta_L > 0,70$ против $\vartheta_L = 0,58$ при проведении реакций без добавок. Этот вывод не распространяется на результаты варок с добавками сульфата меди, который не является катализатором процесса окисления. Не оправдались надежды

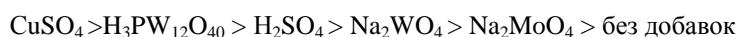
на возможное промотирование сульфатом меди активности катализаторов в отношении делигнификации. Наоборот, добавки сульфата меди

сильно ингибируют делигнификацию. По делигнифицирующей эффективности добавки ранжируются в следующий ряд:



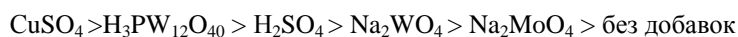
Значительных синергетических эффектов при совместном действии разных катализаторов не обнаружено. Двойные системы катализаторов $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ более эффективны, чем каждый из этих катализаторов в отдельности, однако величина положительного эффекта не очень велика.

Степень конверсии углеводов в большинстве опытов близка к нулю. Наибольшей селективностью делигнификации отличается действие пероксокомплексов молибдена и вольфрама. Добавки сульфата меди во всех случаях резко усиливают разрушение углеводов. По величине ϑ_{C} добавки располагаются в следующий ряд:



Синергетических и антагонистических эффектов ни в одной из систем не выявлено.

Довольно сильное влияние оказывает вид добавки на разложение пероксида водорода. По величинам $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ добавки ранжируются в следующий ряд:



Можно отметить синергизм почти во всех двойных и тройных системах, в состав которых входит сульфат меди. Между степенью конверсии лигнина и пероксида водорода существует отрицательная связь, характеризующая умеренным по величине коэффициентом линейной корреляции $r(\vartheta_{\text{L}}, \vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}) = -0.71$.

Связь между ϑ_{L} и $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}$ слабая: $r(\vartheta_{\text{C}}, \vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2}) = 0,25$. Следовательно, дальнейшего улучшения селективности процесса делигнификации древесины можно ожидать от использования систем, снижающих скорость разложения пероксида водорода.

**«ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МАТЕМАТИКА»
ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ
«АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ
ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ
И УПРАВЛЕНИЯ»**

Саиег Тимур Хайтам

В настоящее время компьютеры стали надежным, а иногда и единственным, средством решения научных, инженерно-технических, экономических, управленческих задач, в которых они традиционно применялись. Наряду с ними появились многочисленные нетрадиционные области приложения, такие как медицина, психология, социология, лингвистика, юриспруденция, искусство и многие другие. Это в большой степени способствовало созданию математических моделей для разнообразных задач, встречающихся в различных областях человеческой деятельности.

Пользуясь методами классической математики, можно непосредственно получить решение некоторых из этих задач в виде явных формул или аналитических зависимостей от известных функций, для которых составлены таблицы или номограммы, в виде сходящихся рядов и т.п. Однако существуют, по крайней мере, три соображения, которые делают необходимым применение компьютеров при математическом моделировании. Во-первых, возможность получения решения в явном виде для встречающихся на практике сложных задач является скорее счастливым исключением, чем правилом. Отсюда следует необходимость решать большинство перечисленных математических задач численно, с использованием компьютеров. Во-вторых, полученные методами классической математики аналитические решения часто имеют достаточно громоздкий вид и требуют использования компьютеров для получения конкретных числовых значений. В-третьих, для получения аналитических решений исходную техническую или экономическую задачу приходится упрощать, вводя различные предположения так, чтобы математическая модель допускала аналитическое решение. В этом случае численное решение полной задачи без упрощающих предположений не только позволяет полностью проанализировать исследуемый процесс, но и оценить влияние на него тех характерных параметров задачи, которыми мы пренебрегли при упрощении математической модели.

При реализации математических моделей на компьютерах существуют специфические