

УДК 634.0.813:546.215:542.943

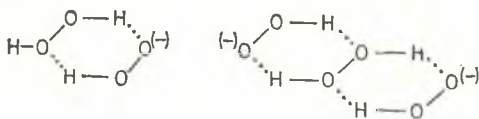
М. В. Латош, А. Д. Алексеев, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

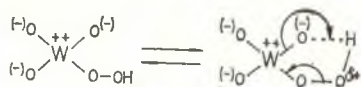
## МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

### 3. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДРЕВЕСИНЫ В КИСЛОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

В предыдущем нашем сообщении [1] показана возможность глубокой каталитической делигнификации древесины перекисью водорода в кислой среде. В найденных оптимальных условиях делигнификации при температуре 124°С перекись водорода окисляет древесину без катализатора. Можно предположить, что в кислой среде окисление протекает как по радикальному, так и по ионному механизму [2—5]. В последнем случае окисление древесины перекисью водорода без катализатора обеспечивается образованием в растворе ионов  $\text{HO}^+$ ,  $\text{HOO}^+\text{H}_2$ ,  $\text{HOO}^-$  [2], а также различных ассоциатов  $\text{H}_2\text{O}_2$ , например:

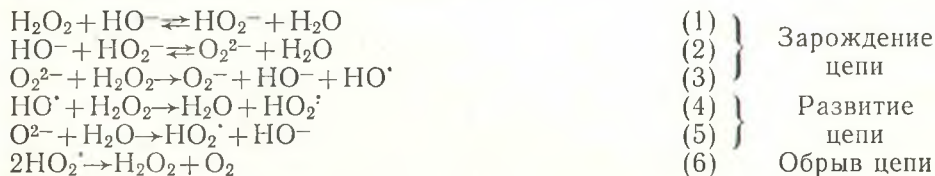


При образовании ассоциатов активность  $\text{H}_2\text{O}_2$  возрастает вследствие перераспределения электронной плотности в самой молекуле перекиси. В присутствии катализатора — вольфрамовой кислоты или ее кислой соли — в качестве активной частицы выступает, кроме того, и первольфрамат-ион. Как предполагают авторы работы [3], первольфрамат-ион существует в двух формах:



Перекисный атом кислорода в первольфрамат-ионе приобретает частичный положительный заряд и становится способным к электрофильной атаке субстратов с электронодонорными свойствами.

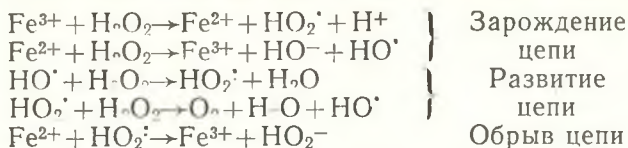
В то же время известно, что с повышением температуры возрастает скорость гомолитического распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Исследования, проведенные Казарновским [4], позволяют самопроизвольный распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водном растворе представить в виде схемы:



<sup>1</sup> Сообщение 2 см. [1].

Лимитирующей стадией процесса является элементарный акт (3), эффективность которого будет возрастать с повышением температуры.

В работе [5] показано, что гомолитический распад  $H_2O_2$  протекает с той же энергией активации, что и распад в присутствии ионов  $Fe^{3+}$ . Это позволило авторам предложить каталитический радикально-цепной механизм разложения  $H_2O_2$  по следующей схеме:



Попутно следует отметить, что металлы переменной валентности, вызывающие гомолиз связей  $H_2O_2$ , всегда содержатся в древесине, технических химикатах и воде.

Таким образом, при окислении древесины в кислой среде наряду с гетеролитической реакцией  $k_1$  вероятно также радикальная реакция окисления  $k_2$ , сопряженная с реакцией радикально-цепного разложения перекиси водорода  $k_3$  [6].

При поиске условий селективной делигнификации древесины и получения целлюлозы с высокими физико-механическими показателями представляется необходимым оценить вклад гетеролитических и радикальных реакций в суммарный процесс окисления компонентов древесины перекисью водорода в найденных оптимальных условиях [1].

Для решения поставленной задачи изучена кинетика превращений перекиси водорода при окислении древесины без и в присутствии ингибиторов радикально-цепных реакций. В качестве последних применялась смесь гидрохинона и (N-фенил-N'-изопропил)-*n*-фенилендиамина, которые показали высокую эффективность ингибирования разложения  $H_2O_2$  в кислой среде. Торможение реакций разложения  $H_2O_2$  достигается взаимодействием ингибиторов с радикалами, в результате которого обрываются радикальные цепи.

На рис. 1 приведены кинетические кривые термического разложения перекиси водорода без ингибиторов и при добавлении их. Добавление ингибиторов приводит к почти полному прекращению распада перекиси

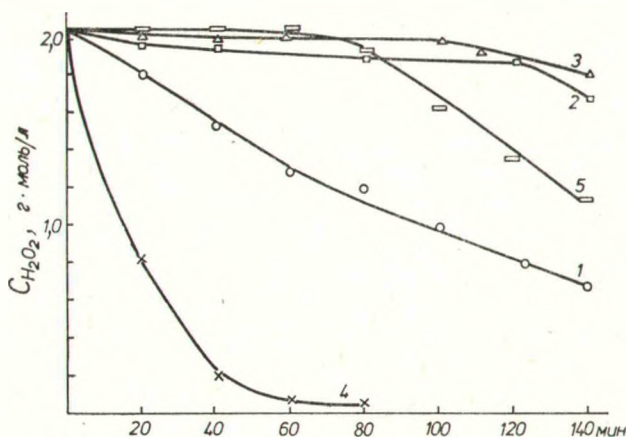


Рис. 1. Кинетические кривые разложения перекиси водорода при  $124^{\circ}C$  и концентрации ингибиторов 0 г·моль/л (1),  $4,5 \cdot 10^{-3}$  и  $1,2 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л соответственно гидрохинона и амина (2);  $9 \cdot 10^{-3}$  и  $2,4 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л соответственно гидрохинона и амина (3); 4 — в присутствии катализатора (0,075%  $H_2WO_4$ ) без ингибитора; 5 — в присутствии катализатора и ингибиторов.

водорода, что свидетельствует о радикально-цепном механизме ее разложения (реакция  $k_3$ ). Увеличение дозы ингибиторов вдвое не даст существенного эффекта (ср. кривые 2 и 3), поэтому последующие опыты проводились при минимальных концентрациях гидрохинона  $4,5 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л и амина  $1,2 \cdot 10^{-3}$  г·моль/л.

В присутствии катализатора (0,075%  $H_2WO_4$ ) разложение перекиси водорода значительно ускоряется (кривая 4). Ингибирование этой реакции эффективно на участке 0—80 мин (кривая 5), и следует ожидать, что в этот промежуток времени окисление древесины перекисью водорода будет происходить главным образом по гетеролитическому механизму (реакция  $k_1$ ).

Поведение перекиси водорода при окислении древесины изучалось с использованием предварительно экстрагированных спиртобензольной смесью опилок тополя размером 0,16—0,20 мм. Перекись водорода марки «х.ч.» очищали вакуумной переноской, а ее растворы готовили на бидистилляте.

Кинетические исследования проводили в пробирках из оптического кварца, запаянных в ампулы из молибденового стекла. В ампулу из молибденового стекла наливали 1,5 мл воды, в нее помещали пробирку из оптического кварца, содержащую 0,5 мл 2 М  $H_2O_2$  и 50 мг опилок тополя. Перед запаиванием для удаления кислорода ампулу продували азотом. Окисление проводилось в ультратермостате при температуре 124°С. По истечении определенного времени ампулы извлекали из термостата, охлаждали холодной водой, а их содержимое анализировали на содержание кислорода и перекиси водорода. Общий расход  $H_2O_2$  определяли йодометрически [7]. Выделившийся кислород измеряли волюмометрически. Для этого ампулу помещали в камеру из полиэтилена (рис. 2), через которую пропускали ток углекислого газа. Ампулу разбивали, а выделившийся газ собирали в бюретке, заполненной 60%-ным раствором КОН. Молекулярный кислород определяли по разности между объемом газа в бюретке и внутренним объемом ампулы. Далее объем кислорода приводили к нормальным условиям и рассчитывали количество разложившейся перекиси водорода. По разности определяли расход  $H_2O_2$  на окисление древесины.

Судя по кинетическим кривым расходования перекиси водорода (рис. 3, а и б), распад  $H_2O_2$  с выделением кислорода происходит только на участке 0—20 мин. Далее разложение перекиси прекращается, что можно объяснить обрывом радикальных цепей, например, продуктами фрагментации лигнина. При этом возможен также консекитивный процесс — разложение  $H_2O_2$  и последующее расходование образующегося молекулярного кислорода на окисление древесины по радикальному механизму (реакция  $k_2$ ), о чем свидетельствует характер кривой 1 на рис. 3, а. Наличие катализатора в окислительной системе способствует более быстрому разложению  $H_2O_2$  на участке 0—20 мин, после чего объем выделяющегося кислорода не изменяется (рис. 3, б, кривая 1).

Введение ингибиторов в реакционную смесь, не содержащую катализатор, приводит к полному подавлению радикально-цепного распада перекиси водорода во всем изученном отрезке времени (рис. 4, а, кривая 1). В этих же условиях, но в присутствии катализатора, как и следовало ожидать, радикально-цепной распад  $H_2O_2$  ингибируется только на участке 0—80 мин (рис. 4, б, кривая 1).

Общую константу скорости расходования перекиси водорода  $k$  (рис. 3, а и б, 4, а и б, кривые 3) можно найти по уравнению реакции первого порядка

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{C_0}{C}$$

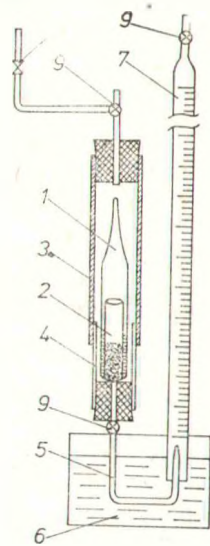


Рис. 2. Схема установки для измерения объема молекулярного кислорода: 1 — ампула, 2 — кварцевая пробирка с реакционной смесью, 3 — полиэтиленовая трубка, 4 — стеклянная трубка, 5 — газоотводная трубка, 6 — стакан с 60%-ным раствором КОН, 7 — бюретка, 8 — регулятор расхода газа, 9 — краны.



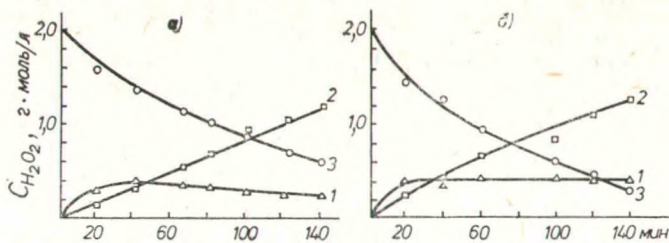


Рис. 3. Кинетические кривые окисления древесины тополя перекисью водорода без (а) и в присутствии катализатора (б): 1 — разложение  $H_2O_2$  на молекулярный кислород, 2 — перекись водорода, пошедшая на окисление древесины, 3 — общий расход  $H_2O_2$ .

где  $C_0$  — исходная концентрация;  
 $C$  — текущая концентрация;  
 $\tau$  — время.

В то же время константа скорости  $k$  расходования перекиси водорода будет равна сумме констант трех параллельных реакций:

$$k = k_1 + k_2 + k_3,$$

где  $k_1$  — эффективная константа скорости реакции окисления древесины по ионному механизму;  
 $k_2$  — эффективная константа скорости реакции окисления древесины по радикальному механизму;  
 $k_3$  — эффективная константа скорости реакции радикально-цепного разложения перекиси водорода.

При окислении древесины без ингибиторов на участке 20—140 мин реакцией  $k_3$  можно пренебречь, так как разложения  $H_2O_2$  в это время практически не происходит (рис. 3, а и б, кривые 1); тогда  $k = k_1 + k_2$ . В присутствии ингибиторов блокированы обе радикальные реакции ( $k_2$  и  $k_3$ ). В этом случае общую скорость расходования  $H_2O_2$  можно приравнять к скорости гетеролитического окисления древесины:  $k = k_1$ . Таким образом, соотношение  $\frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot 100\%$  будет характеризовать долю перекиси водорода, пошедшую на окисление по гетеролитическому механизму.

В табл. 1 приведены результаты расчетов, которые показывают, что окисление древесины  $H_2O_2$  в кислой среде без катализатора и в его присутствии происходит преимущественно по гетеролитическому механизму (реакция  $k_1$ ). В ионные реакции вступает соответственно 92,2

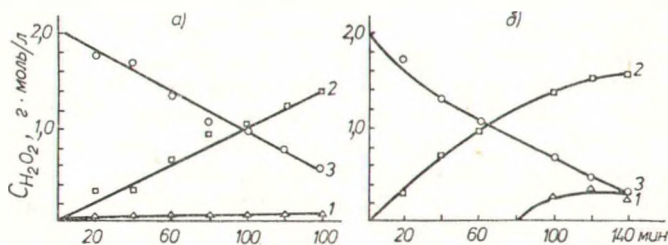


Рис. 4. Кинетические кривые окисления древесины тополя перекисью водорода в присутствии ингибиторов без катализатора (а) и с катализатором (б): 1 — разложение  $H_2O_2$  на молекулярный кислород, 2 — перекись водорода, пошедшая на окисление древесины, 3 — общий расход  $H_2O_2$ .

Таблица 1

ЭФФЕКТИВНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РАСХОДОВАНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДРЕВСИНЫ ТОПОЛЯ (НА УЧАСТКЕ 20—140 МИН)

Реакционная система	Эффективные константы скорости ( $k \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ ) реакции		Доля ионных реакций в общем процессе окисления $\frac{k_1}{k_1+k_2} \cdot 100\%$
	гетеролитического окисления $k_1$	радикального и ионного окисления $k_1+k_2$	
$\text{H}_2\text{O}_2$ + опилки	—	1,42	92,2
$\text{H}_2\text{O}_2$ + опилки + ингибитор	1,31	—	—
$\text{H}_2\text{O}_2$ + опилки + катализатор	—	2,06	88,3
$\text{H}_2\text{O}_2$ + опилки + катализатор + ингибитор	1,82	—	—

Таблица 2

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВСИНЫ ТОПОЛЯ В РАЗЛИЧНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Реакционная система	Выход древесного остатка, %	Содержание лигнина в древесном остатке, %	Избирательность делигнификации, %
$\text{H}_2\text{O}_2$ + опилки	56,6	12,4	24,0
$\text{H}_2\text{O}_2$ + опилки + ингибитор	49,2	13,5	18,3
$\text{H}_2\text{O}_2$ + опилки + катализатор	55,3	1,3	48,1
$\text{H}_2\text{O}_2$ + опилки + катализатор + ингибитор	55,7	1,2	48,7

и 88,3% перекиси водорода. Сравнение констант скорости расходования  $\text{H}_2\text{O}_2$  на окисление древесины без и в присутствии катализатора позволяет рассчитать долю перекиси водорода, пошедшую на окисление древесины с участием катализатора. Эта доля составляет около 30% всей участвовавшей в окислении древесины  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Как свидетельствуют данные, представленные в табл. 2, добавление ингибиторов в реакционную систему не оказывает существенного влияния на процесс делигнификации древесины. Последнее подтверждает сделанный на основании кинетических измерений вывод, что окисление древесины в найденных оптимальных условиях происходит преимущественно по гетеролитическому механизму.

Представляло интерес сравнить селективность окисления древесины перекисью водорода в присутствии катализатора и без него. В качестве меры избирательности делигнификации принята доля лигнина в растворившемся древесном материале, выраженная в процентах. Эта доля при окислении древесины без катализатора составляет 24%, а в его присутствии 48,1%. Следовательно, некатализируемый процесс делигнификации древесины перекисью водорода протекает неизбирательно: полисахариды растворяются значительно быстрее, чем лигнин. Введение в окислительную систему катализатора повышает избирательность окисления вдвое, несмотря на то что только 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  от ее общего расхода на окисление реализуется с участием катализатора.

**Выводы.** 1. Окисление древесины перекисью водорода в кислой среде протекает преимущественно по гетеролитическому механизму. Доля ионных реакций в суммарном процессе окисления без катализатора со-

ставляет 92,2%, а в его присутствии 88,3%. Предполагается, что лигнин и продукты его фрагментации ингибируют радикальную реакцию.

2. Наличие катализатора в окислителе повышает избирательность окисления лигнина, доля которого среди растворившихся продуктов деструкции древесины увеличивается вдвое.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 2. Каталитическая делигнификация древесины перекисью водорода в кислой среде. — Химия древесины, 1980, № 2, с. 43—47.
2. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины. Пер. с англ. Под ред. В. М. Никитина. М., 1975. 631 с.
3. Сапунов В. Н., Лебедев Н. Н. Кинетика и механизм реакции эпоксидирования олефинов перекисью водорода при ее катализе вольфраматами. — Журн. орган. химии, 1966, т. 2, вып. 2, с. 273—280.
4. Казарновский И. А. О механизме самопроизвольного распада перекиси водорода в водных растворах. — ДАН, 1975, т. 221, № 2, с. 353—356.
5. Броунштейн Б. И., Денисов Е. Г., Слуцкер Б. М., Штейнберг А. С. Исследование кинетики термического разложения перекиси водорода в жидкой фазе. — Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 5, с. 1121—1125.
6. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 1. Превращения перекиси водорода при окислении древесины в щелочной среде. — Химия древесины, 1980, № 2, с. 38—42.
7. Шамб И., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. Пер. с англ. Под ред. А. И. Горбанева. М., 1958. 578 с.

Поступило 6 VIII 1979