

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 547.024:542.938:647.046

Э.И. ЧУПКА, С.Ж. ТРОФИМОВА, А.Д. СЕРГЕЕВ**ЭФФЕКТИВНОСТЬ КИСЛОТНО - ОСНОВНОГО
КАТАЛИЗА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДРЕВЕСИНЫ
В ВОДНО - ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ.
2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ И ФЕРМЕНТАТИВНОЕ
ОКИСЛЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ***

АО ВНИИБ

С единых позиций рассмотрены механизм и эффективность действия в процессах генерации $\cdot\text{OH}$, O_2^- пероксидазы, лакказы и порфиринов Fe, Cu, Co, Ni, Mn, Zn, не содержащих металл, салкомина при окислении древесины и ее компонентов.

From single positions mechanism and efficiency of action in the generation processes of $\cdot\text{OH}$, O_2^- peroxidase, laccase and porphyrins Fe, Cu, Co, Ni, Mn, Zn not containing metal, salcomine at oxygen delignification and its components have been considered.

В последние годы интенсивно разрабатываются проблемы, связанные с созданием биохимических и ферментативных способов делигнификации древесины [9], обеспечивающих экологическую безопасность и низкую металлоемкость процессов. Однако, несмотря на объективные преимущества биохимических способов, их внедрение в промышленность (и сама перспектива их промышленной реализации в объемах продукции, получаемой существующими химическими способами) встречает не менее объективные трудности: низкая производительность, неспособность конкурировать с химическими способами делигнификации; высокая стоимость ферментов; узкий диапазон регулируемых

* В предыдущем сообщении рассмотрены общие предпосылки создания окислительных способов делигнификации с использованием водно-органических сред, кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа.

параметров (температура, рН среды); затруднения при перерождении штаммов; неоднородность получаемой продукции; проблемы удаления продуктов метаболизма из нее и т.д.

Эти трудности могут быть преодолены при использовании в качестве катализаторов окисления комплексных соединений, действующих аналогично ферментам. Действительно, для повышения эффективности делигнификации и отбелики применяют салкомин [8], феррицианид калия [1], *o*-фенантролин [4], дибутилдитиокарбамат никеля [2].

Результаты работ в области делигнификации древесины с использованием различных штаммов грибов, бактерий показывают, что наиболее активными составляющими этих систем являются пероксидаза и лакказа [9], содержащие в качестве активных начал соответственно ионы железа и меди. Ферментативный катализ представляет собой разновидность окислительно-восстановительного катализа, поэтому в качестве химических аналогов ферментов часто применяют модели — комплексные соединения, содержащие металлы переменной валентности, в том числе порфирины [6].

Эффективность окислительно-восстановительного катализа определяется реализацией нескольких механизмов действия катализаторов:

образование слабых комплексов между кислородом и катализатором, что позволяет осуществить транспорт кислорода внутрь субстрата и увеличить стационарную концентрацию окислителя в системе до значений, превышающих предел растворимости кислорода;

образование тройных комплексов между субстратом, окислителем и катализатором;

конверсия молекулярного кислорода в более активные формы ($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, O_2^-) и передача энергии электронного возбуждения, выделяющейся при окислении, катализатору с последующим его участием в реакциях с молекулярным кислородом, ведущих к образованию $^1\text{O}_2$;

целенаправленное разложение образующихся пероксидов, позволяющее осуществить процесс окисления по ионному или радикальному механизму;

генерация кислорода (на первых этапах атомарного) при разложении воды;

генерация H_2O_2 и далее $\cdot\text{OH}$, O^- , OOH , O_2^- , $^1\text{O}_2$ при окислении воды и растворов щелочи (этот вариант наиболее интересен).

Цель данной работы – выяснение возможных химических механизмов катализа пероксидазой и лакказой, а также оценка эффективности их химических аналогов (салкоммина, порфиринов Co , Fe , Cu , Zn , Ni , Mn , не содержащих металл) при окислении древесины и ее компонентов.

Рассмотрим влияние пероксидазы и лакказы на окисление древесины. Результаты эксперимента, представленные на рис. 1, показывают, что при взаимодействии древесины с системой пероксидаза – H_2O_2 скорость окисления (интенсивность хемилюминесценции) возрастает с увеличением концентрации пероксидазы в пределах $(0,7 \dots 7,0) \cdot 10^{-7}$ моль/л и H_2O_2 – в пределах $0,01 \dots 0,10$ моль/л (рис. 1). Таким образом, по данным хемилюминесцентного метода скорость окисления древесины при действии пероксидазы определяется концентрацией фермента и количеством H_2O_2 . Это согласуется с известными положениями о механизме действия пероксидазы, заключающемся в катализе направленного распада пероксида по радикальному механизму с генерацией $\cdot\text{OH}$ [10].

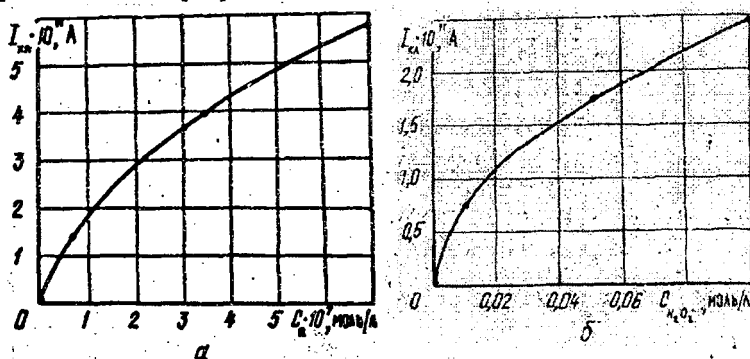


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения хемилюминесценции $T_{\text{хл}}$ в процессе окисления древесины при температуре $t = 40^\circ\text{C}$ от концентрации пероксидазы C_p (а) (концентрация пероксида водорода $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3\%$) и $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (б) ($C_p = 7 \cdot 10^{-7}$ моль/л; навеска древесины $0,02$ г)

Лакказа, в отличие от пероксидазы, самостоятельно генерирует H_2O_2 , что, по нашему мнению, и определяет ее эффективность. Данное предположение подтверждено опытами по определению изменения оптической плотности растворов лигнина в зависимости от концентрации лакказы (рис. 2). Результаты эксперимента указывают на резкое снижение оптической плотности данных растворов при увеличении концентрации лакказы, что может свидетельствовать о разрушении ароматических структур лигнина.

В работе [6] нами было показано, что эффективным катализатором окисления древесины и ее компонентов, отличающимся определенной избирательностью в образовании гидроксильного радикала (который превосходит молекулярный кислород по окислительной способности к фенолам на 19 порядков [3]), является $K_3 [Fe (CN)_6]$ – одно из простейших комплексных соединений.

Наиболее часто используемые при окислении различных субстратов модели ферментных систем – порфирины, содержащие металлы переменной валентности. Нами была исследована эффективность их действия при окислении древесины, лигнина и холоцеллюлозы в зависимости от входящего в их состав металла. Критерием эффективности катализа служила скорость генерации $\cdot OH$.

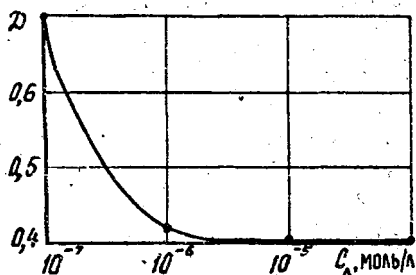
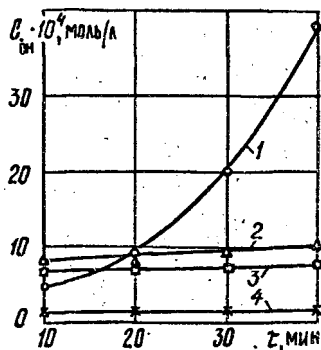


Рис. 2. Зависимость оптической плотности D от концентрации лакказы C_A при окислении лигнина ($t = 40^\circ C$, длина волны $\lambda = 285 nm$, отношение диоксан : вода = 1:1, концентрация лигнина $C_{лиг} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Растворы порфиринов вида тетраметилпиридилпорфирин имеют интенсивное поглощение в видимой области спектра при $\lambda = 450 nm$. Это накладывает ограничение на использование хемилюминесцентного метода при оценке эффективности их каталитического действия в процессах окисления древесины и ее компонентов, так как хемилюминесцентное излучение лежит в видимой области спектра (интервал 420...640 nm). Поглощение растворов порфиринов в этой же области приводит к перепоглощению, следствием которого является снижение интенсивности свечения с увеличением концентрации порфирина, поэтому оценку эффективности каталитического действия порфиринов и салкомина производили по их влиянию на изменение стационарных концентраций $\cdot OH$.

Как видно из рис. 3, при окислении древесины порфирины и салкомин с различной эффективностью в зависимости от вида металла катализируют генерацию гидроксильного радикала. Наиболее эффективными являются порфирин Co^{3+} и салкомин, увеличивающие в сопоставимых условиях концентрацию $\cdot OH$ соответственно в 27 и 7 раз.

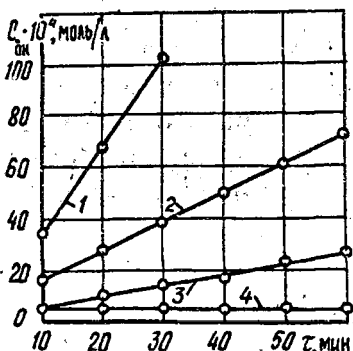
Рис. 3. Кинетические кривые образования $\cdot\text{OH}$ при окислении древесины в 1н NaOH при $t = 50^\circ\text{C}$: 1 - $C_{\text{порф. Co}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 - $C_s = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 - $C_{\text{порф. б/Ме}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 - без добавок (τ - продолжительность процесса)



В целях выяснения эффективности действия порфиринов при разложении H_2O_2 по радикальному механизму и при его генерации (без субстрата, за счет разложения или окисления воды) нами были проведены опыты, которые показали следующее:

1) при разложении 3 %-го раствора H_2O_2 концентрация $\cdot\text{OH}$ составила $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л через 30 мин после начала эксперимента (рис. 4);

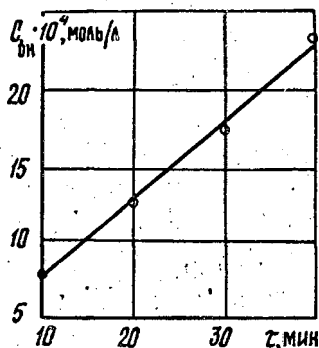
Рис. 4. Кинетические кривые образования $\cdot\text{OH}$ при разложении 3 %-го раствора H_2O_2 при $t = 50^\circ\text{C}$ без добавок порфирина Fe (4) и с добавками его: 1 - $C_{\text{порф. Fe}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 - $5 \cdot 10^{-4}$; 3 - $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л



2) при катализе распада 3 %-го раствора H_2O_2 порфирином Fe ($C_{\text{порф. Fe}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), концентрация $\cdot\text{OH}$ составила $110 \cdot 10^{-4}$ моль/л через 30 мин после начала эксперимента (рис. 4);

3) порфирин Co генерирует H_2O_2 и катализирует его распад; при $C_{\text{порф. Co}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация $\cdot\text{OH}$ составила $20 \cdot 10^{-4}$ моль/л через 30 мин после начала эксперимента (рис. 5).

Рис. 5. Кинетическая кривая образования $\cdot\text{OH}$ в 1н NaOH при $t = 50^\circ\text{C}$ ($C_{\text{порф. Co}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)



Таким образом, скорости образования $\cdot\text{OH}$ под воздействием порфиринов в результате разложения 3 %-го раствора H_2O_2 , а также генерации H_2O_2 с последующим его распадом, сопоставимы. Следовательно, указанные выше модели ферментных систем можно рекомендовать в качестве катализаторов, позволяющих избирательно генерировать гидроксильный радикал.

Ранее отмечено, что катализатор может действовать по нескольким механизмам. В предыдущих опытах акцент был сделан на выяснение вклада процесса, протекающего через генерацию H_2O_2 с последующим его разложением до $\cdot\text{OH}$. Однако это не исключает возможности реализации и других механизмов, в частности через образование более реакционноспособного комплекса с переносом заряда (КПЗ) между субстратом и катализатором (порфирином Co , как наиболее активным). Обычно образование КПЗ сопровождается появлением новых полос в электронных спектрах. Для проверки реальности этого механизма нами были сняты дифференциальные спектры отражения древесины, обработанной порфирином Co , относительно необработанной и сопоставлены их разностный спектр и спектр порфирина Co в растворе NaOH . При этом каких-либо характерных полос, которые можно было интерпретировать как новые полосы КПЗ, не наблюдается.

Однако полученные результаты показывают, что порфирин Co энергично адсорбируется древесиной, о чем свидетельствует наличие полос при $\lambda = 450; 565$ нм в древесном остатке. Это дает основание предполагать, что порфирин Co , адсорбированный в порах древесины, может образовывать эффективно работающие микрореакторы, в ограниченном объеме которых с высокой продуктивностью генерируется $\cdot\text{OH}$ (по аналогии с иммобилизованными ферментами).

Поскольку порфирин Co является одним из наиболее эффективных катализаторов, была подробно исследована кинетика его действия в процессе генерации $\cdot\text{OH}$. (Необходимо учитывать, что концентрации $\cdot\text{OH}$ определяются как стационарные, т.е. являющиеся производными от совокупности реакций, приводящих к его генерации, и реакций, определяющих расход $\cdot\text{OH}$ по нескольким направлениям.)

При рассмотрении кинетических кривых реакции образования $\cdot\text{OH}$ в диапазоне температур от 50 до 120 °C наблюдается линейная зависимость изменения концентрации гидроксильного радикала от времени, что позволяет отнести эту реакцию к нулевому порядку, а по углу наклона кривых рассчитать константы

скорости реакции образования $\cdot\text{OH}$ (K), которые представлены в табл. 1 ($K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$).

Таблица 1

Образец	Значение $K \cdot 10^{-3}$, моль/(л · мин), при температуре, °C								
	50	60	65	70	75	80	90	100	120
Древесина	0,040	0,093	—	0,120	—	—	0,060	0,133	0,133
	0,073	0,100	0,307	0,433	1,400	—	1,700	1,800	2,267
Лигнин	0,033	0,053	—	0,100	—	0,127	0,093	0,100	0,100
	0,100	0,353	—	1,080	1,933	—	2,467	3,267	4,333
Холоцеллюлоза	0,003	0,002	—	0,004	—	0,020	0,020	0,025	0,023
	0,040	0,093	—	0,180	0,260	—	0,240	0,267	0,600
Порфирин Со	0,033	0,080	0,400	1,000	2,120	—	2,440	2,733	3,600

Примечание: Здесь и в табл. 2 в числителе приведены данные без катализатора, в знаменателе — с катализатором.

Полученные нами результаты показывают, что для древесины, лигнина, холоцеллюлозы как в случае каталитического, так и некаталитического окисления температурные зависимости на диаграммах Аррениуса могут быть представлены ломаными прямыми. Величины энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A для различных температурных интервалов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Образец	A , моль/(л · с)		E_a , ккал/моль	
	при температуре, °C			
	50...80	80...120	50...80	80...120
Древесина	$\frac{98,0}{1,6 \cdot 10^{11}}$	$\frac{—}{1,4 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{12,0}{25,5}$	$\frac{—}{2,8}$
	$\frac{5,4}{5,3 \cdot 10^{11}}$	$\frac{—}{4,4 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{10,3}{25,8}$	$\frac{—}{5,0}$
Холоцеллюлоза	$\frac{92,0}{5,3 \cdot 10^4}$	$\frac{1,2 \cdot 10^{-6}}{6,0 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{14,0}{16,1}$	$\frac{0,9}{5,2}$

Кроме того, в интервале температур от 50 до 120 °C наблюдается линейная зависимость $\ln A - E_a$ (рис. 6), что однозначно свидетельствует о наличии компенсационного эффекта и может быть следствием возникновения (или прекращения) в ходе процесса некоторых химических реакций, в том числе и

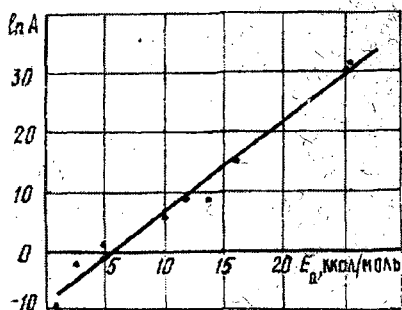


Рис. 6. Зависимость предэкспоненциального множителя A от энергии активации E_a для процесса генерации $\cdot\text{OH}$ (при окислении древесины, лигнина, холоцеллюлозы) в присутствии порфирина Со и без катализатора

противоположно направленных, соизмеримых по своим кинетическим параметрам.

В этом случае, учитывая полученные экспериментальные данные по генерации $\cdot\text{OH}$ при окислении древесины и ее компонентов, на процесс образования H_2O_2 и $\cdot\text{OH}$ в щелочных растворах под действием порфирина Со можно распространить известные механизмы катализа окисления воды через гидроксокомплексы [5] (особенно в щелочных растворах, так как $\cdot\text{OH}$ обладает хорошо выраженными нуклеофильными свойствами). Данные механизмы базируются на следующих положениях:

окисление H_2O осуществляется, в частности, комплексами Fe(IV) , образующимися при окислении исходных комплексов Fe(III) ;

для щелочных растворов (рН 14) по сравнению с кислыми (рН 0) наблюдается резкое снижение энергетики образования $\cdot\text{OH}$ [7].

Известно, что для обеспечения высокого выхода O_2 на взятый окислитель достаточно присутствия следовых количеств гидроксокомплексов исходных металлов ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л), тогда как при тщательном удалении примесей металлов из раствора образования кислорода не происходит [7]. (Например, каталитическая активность Со(II) оказалась настолько велика, что при рН 9 и концентрации $C_{\text{Со(II)}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л выход O_2 является практически количественным.)

Следовательно, полученный экспериментальный материал по генерации $\cdot\text{OH}$ укладывается в рамки общих положений механизма окислительного катализа через стадию окисления воды.

В целом проведенные исследования теоретически обосновывают создание способов делигнификации, в которых за счет трансформации молекулярного кислорода в H_2O_2 и $\cdot\text{OH}$ появляется возможность совмещения процесса делигнификации с непрерывной генерацией пероксида в концентрациях $\cdot\text{OH}$, соизмеримых с теми количествами, которые дает распад 3 %-го раствора H_2O_2 . При этом генерация окислителя происходит непрерыв-

но в длительном временном интервале, в то время как дискретные добавки H_2O_2 приводят к значительному и непроизводительному его распаду в растворе.

Таким образом, изложенный выше материал теоретически обосновывает путь совершенствования окислительного способа делигнификации с использованием кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа, отличающийся селективностью в отношении лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 596687 СССР, МКИ⁴ D 21С 9/10. Способ отбелки целлюлозы / Э.И. Чупка, С.В. Стромский, Н.А. Николаева, М.Х. Хаббаль (СССР). - №2391200/29-12; Заявлено 01.08.76; Оpubл. 05.03.78, Бюл. №9 // Открытия. Изобретения. - 1978. - № 9. - С. 129-130. [2]. А.с. 1516558 СССР, МКИ⁴ D 21 С 3/02. Способ получения целлюлозы / В.Н. Гвоздев, П.В. Макеров, Э.И. Чупка (СССР). - № 4383140/23-12; Заявлено 25.02.88; Оpubл. 23.10.89, Бюл. № 39 // Открытия. Изобретения - 1989. - № 39. - С. 123. [3]. Активные формы кислорода при окислении лигнина / Э.И. Чупка, О.В. Шадынская, Ф.М. Гизетдинов, И.М. Лужанская // Химия древесины. - 1988. - № 3. - С.67-75. [4]. Гермер Э.И., Онохин С.А., Бутко Ю.Г. Интенсификация кислородно-щелочной, делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью о-фенантролина. 1. Общая характеристика действия о-фенантролина при одноступенчатой варке // Химия древесины. - 1982. - № 3. - С.26-30. [5]. Зама-раев К.К., Паркин В.Н. Возможные пути и перспективы создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии // Успехи химии. - 1980. - Т. XLIX, вып.8. - С.1457-1497. [6]. Каталитическое окисление древесины и ее компонентов в условиях окислительных способов делигнификации. 1. Влияние феррицианида калия на скорость окисления древесины и ее компонентов / Э.И. Чупка, С.Ж. Трофимова, С.В. Егорова, И.М. Лужанская // Химия древесины. - 1991. - № 5. - С.19-25. [7]. Шафирович В.Я., Шиллов А.Е. Каталитическое и фотокаталитическое образование кислорода из воды // Кинетика и катализ. - 1982. - Т.23, вып.6. - С.1311-1322. [8]. Fullerton T.T., Ahern S.P. Salcomineas a catalyst for oxygen delignification // TAPPI. - 1978. - Vol.61, № 12. - P.37-39. [9]. Lignin biodegradation: microbiology, chemistry and potential application / T.K.Kirk, T. Higuchi, H.M. Chang. - Boca Raton, 1980. - Vol.1. - P.241; Vol.2. - P.255. [10]. Rapoport S.M., Muller M. Catalase and glutation peroxidase // J.Cellular and Molecular Biology of Eritthrocytes. - 1974. - P.167-179.

Поступила 21 февраля 1995 г.