



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*86

Э.И. Гермер

Гермер Эмиль Исаакович родился в 1937 г., окончил в 1962 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, доктор химических наук, директор по новой технике, технологии и науке Северо-Западной лесопромышленной компании. Имеет свыше 160 научных трудов по химии и технологии варки целлюлозы, в настоящее время занимается технологией, химией и катализом новых и традиционных способов делигнификации древесины.



**ИЗУЧЕНИЕ СУПЕРАКТИВНОГО КАТАЛИЗА КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНАТА МЕДИ (II).
1. ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ.
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНАТА МЕДИ (II)**

Отмечено, что комплексы металлов переменной валентности могут выступать в качестве эффективных катализаторов для многих химических редокс-процессов, в том числе и кислородно-щелочной варки (делигнификации) древесины. Показано, что наиболее активным катализатором делигнификации является 1,10-фенантролинат меди (II), ускоряющий процесс вследствие повышения константы скорости до 15 – 28 раз (в зависимости от условий процесса и вида делигнифицируемого материала) при расходе лиганда и центрального иона соответственно около 0,50 и 0,05 % от массы абс. сухой древесины.

Ключевые слова: кислородно-щелочная делигнификация, катализ, комплексы металлов переменной валентности

В химии и химических технологиях катализ комплексами металлов переменной валентности (МПВ) давно считается эффективным и перспективным направлением интенсификации многих промышленных и препаративных редокс-процессов, широко реализуемых как в производственной практике, так и в науке. Как было показано нами [5, 9, 11, 12, 14–16, 18] на примере действия 1,10-фенантролината меди (II) (в ряде наших публикаций, до раскрытия формулы катализатора, имел сокращение КДК – катализатор делигнификации кислородом), этот вид катализа весьма успешно может быть использован при кислородно-щелочной (КЩ) делигнификации древе-

сины и другого высоко лигнифицированного целлюлозного (ЛЦ) сырья. Однако необходимое для практики расширение перечня активных комплексных катализаторов, удовлетворяющих требованиям технологии, экологии и экономики, может быть достигнуто лишь на основе научно-обоснованного подхода к их подбору. Такой подход должен базироваться на изучении общих закономерностей и механизма обсуждаемого катализа, факторов, влияющих на его эффективность, и интервала их значений, в которых реализуется каталитическая активность комплексного соединения и т.п. При этом, безусловно, необходимо учитывать специфику химического строения и состава компонентов древесины, влияние морфологии ЛЦ сырья, а также сложную химию процесса делигнификации.

По нашему мнению, решение этой трудной задачи целесообразно начинать с изучения действия наиболее активного катализатора, являющегося достаточно типичным представителем соединений этого класса. В данном случае на роль такого соединения бесспорно может претендовать 1,10-фенатролинат меди (ФМ), значительно превосходящий по активности любой из известных катализаторов любого способа делигнификации. Такой подход имеет в химии давние традиции. Фактически для всех ее разделов известны характерные реакции, реакционные системы или объекты, подробное изучение которых с последующей интерполяцией полученных результатов на другие, часто много более сложные, но подобные системы (реакции, объекты), способствовало значительному успеху целых направлений химической науки и промышленности.

При этом следует отметить, что ФМ является хотя и самым эффективным, но не единственным комплексным соединением, способным катализировать, в частности, КЩ делигнификацию. Например, известно такое комплексное соединение, как N,N'-(бис)салицилиденэтилендиамин кобальта (II) (торговое название – салкомин), также катализирующее КЩ делигнификацию, хотя и с гораздо меньшей активностью и селективностью, чем ФМ. Наши исследования в этом направлении позволили выявить еще два катализатора, являющихся комплексными соединениями. Одно из них α,α' -дипиридил меди (II) имеет тот же центральный ион, но другой лиганд. Активность и селективность его действия подобны ФМ. Другое соединение – 1,10-фенантролинат свинца (II) – имеет тот же лиганд, но иной центральный ион. Этот катализатор показал хорошую (хотя и меньшую, чем ФМ) активность при одновременном значительном повышении селективности делигнификации, выразившемся в необычно высоком выходе целлюлозы при данном числе Каппа (табл. 1).

Селективность – наиболее уязвимый показатель КЩ делигнификации с МПВ и их комплексами. Именно низкая селективность характерна для меди (II) и салкомин при КЩ варке, именно опасность ее снижения не позволяет рекомендовать использование ФМ для КЩ делигнификации ЛЦ сырья с числом Каппа значительно ниже 100. Поэтому как катализатор 1,10-фенантролинат свинца (II), несмотря на экологическую уязвимость,

Таблица 1

Сравнительная эффективность действия 1,10-фенантролината свинца (II) как катализатора КЩ варки осины [15]

Показатель	Без добавки	Добавка		
		Pb(II)*	1,10-Phen	[Pb(phen) _m] ²⁺
Серия 1**				
Число Каппа	60,0	53,1	48,6	38,2
Выход, % от массы абс. сухой древесины	67,5	68,0	65,1	66,1
Серия 2***				
Число Каппа	87,1	84,5	63,2	36,3
Выход, % от массы абс. сухой древесины	76,5	77,9	72,6	68,8

*Опилки предварительно длительно пропитывали в растворе 1,10-фенантролина с добавкой аликвоты $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2 \cdot 2H_2O$ в 0,52 М растворе CH_3COOH ; $[phen] = 9,26 \cdot 10^{-4}$ М, $[Pb(II)] = 5,23 \cdot 10^{-4}$ М.

**Условия варки: 7,5 г/л NaOH, гидромодуль 30, $P_{O_2} = 2,94$ МПа, температура 130 °С, продолжительность 120 мин.

***Условия варки: 10 г/л Na_2CO_3 , температура: 70 ... 100 °С – 30 мин, 100 °С – 50 мин, 100 ... 160 °С – 60 мин, 160 °С – 4 мин, остальное – см.**.

особенно, вследствие наличия в его составе свинца, достаточно интересен для изучения.

Таким образом, исследование каталитического действия ФМ – эффективного и типичного представителя активных комплексов МПВ, вполне может способствовать продуктивному изучению катализа КЩ делигнификации соединениями данного класса.

Весьма высокая активность многих комплексов МПВ при катализе редокс-превращений целого ряда классов органических соединений большинством исследователей связывается с биомиметическим характером их действия. Аналогия между каталитическим действием ферментов и комплексов МПВ базируется на сходстве как основных стадий в механизмах действия ферментов и комплексов, так и строения аддуктов типа «органическое соединение – центральный ион комплекса – лиганд» и ферментов. Подобная аналогия между строением и механизмом действия аддукта типа «макромолекула лигнина – комплекс МПВ» и ферментных систем имеет место и при катализе КЩ делигнификации координационными соединениями МПВ. Причем данная аналогия значительно глубже, чем при катализе комплексами МПВ многих других редокс-процессов органической химии. Это обусловлено химическим строением и пространственным расположением компонентов древесины, которые, являясь объектами живой природы, значительно ближе к ней, чем мономолекулярные или даже многие полимерные объекты органической химии, катализ редокс-превращений которых комплексами МПВ считается модельным действием ферментов. Такую точку зрения подтверждают значительные успехи в практике удаления остаточного лигнина из целлюлозы с помощью ферментов, продуцируемых большим

рядом грибов. Ферменты в природе – это в большинстве случаев исключительно активные катализаторы, формировавшиеся в течение миллионов лет эволюции живой материи. Поэтому модельность действия комплексов МПВ при КЩ делигнификации каталитическому действию ферментов дает все основания полагать, что данный вид катализа делигнификации весьма перспективен. При этом следует учесть, что химические модели ферментов, каковыми в большинстве случаев являются активные комплексы МПВ, имеют перед самими ферментами два существенных преимущества: они способны действовать в условиях (рН, температура), при которых ферменты гибнут; селективность действия комплексов может значительно превосходить селективность действия ферментов, вырабатываемых грибами.

Кинетика делигнификации при катализе 1,10-фенантролином меди (II) [6, 8, 12,18]. На рис. 1 представлены результаты КЩ варок образцов массы взрывного автогидролиза и древесины, из которой они получены, выполненных при температуре $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (некаталитические варки), и варок тех же образцов с добавкой ФМ, выполненных при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из рис. 1, а видно, что, несмотря на снижение температуры на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность каталитической варки остается или такой же, как при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ без ФМ (образец М-5), или даже снижается в 1,4–1,9 раза (образец М-2, древесина). Элементарные расчеты с учетом температурного коэффициента Вант-Гоффа, равного для КЩ делигнификации 1,6 [2, 11], показали, что ускоре-

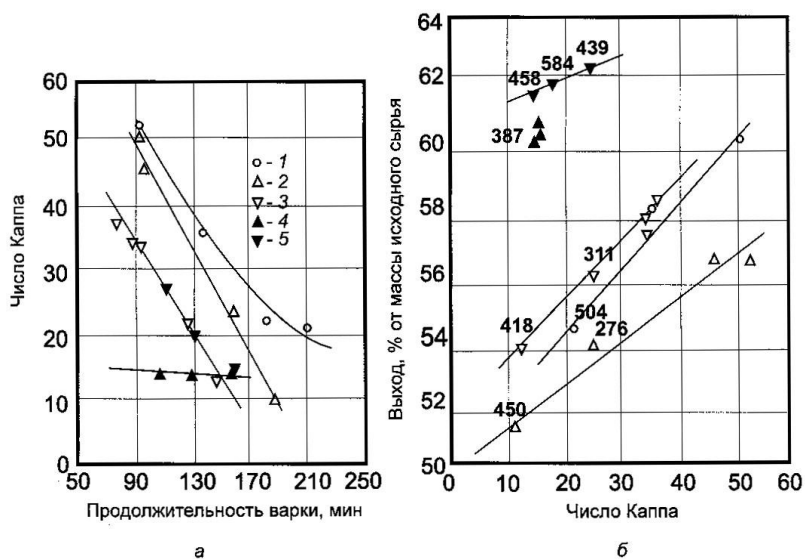


Рис. 1. Кинетика (а) и селективность (б) КЩ варок березовой древесины (1) и образцов массы М-2 (2, 4) и М-5 (3, 5) взрывного автогидролиза с добавкой 1,10-фенантролином меди (II) (4, 5) при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и без ФМ (2, 3) при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (где 2 и 5 продолжительность (мин) автогидролиза щепы при $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ перед взрывом [18]; цифры над точками (б) – вязкость целлюлозы (cm^3/r); $[\text{phen}] = 9,26 \cdot 10^{-4}\text{ м}$; $[\text{Cu (II)}] = 2,62 \cdot 10^{-4}\text{ м}$ (соответственно 0,50 и 0,05 % от массы абс. сухой древесины))

ние от добавки ФМ составляет в данном случае 10–15 раз. Увеличение скорости делигнификации примерно с 5 раз при сравнении варок при 150 °С с добавкой ФМ и без него до 10–15 раз в данном случае, безусловно, связано с повышением стабильности комплекса при снижении температуры варки.

В серии варок с массой взрывного автогидролиза при 100 °С был также испытан салкомин. Однако даже при этой низкой температуре, соответствующей температуре КЩ делигнификации целлюлозы, для катализа которой он и был предложен, салкомин показал активность и селективность, значительно уступающие ФМ. Например, для образца М-2 при варке с ФМ выход 60,4 % соответствовал целлюлозе с числом Каппа 14,4, полученной за 110 мин варки, тогда как при варке с салкомином почти такой же выход (61,1 %) соответствовал числу Каппа 47,5, полученному за 330 мин варки.

Для достижения максимально возможного ускорения делигнификации при катализе каким-либо активным комплексом МПВ требуется одновременное обеспечение следующих условий:

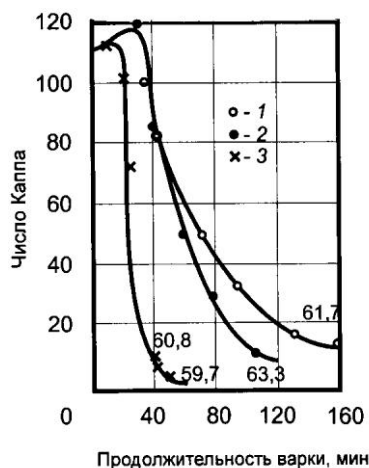
1) Температура 90 ... 110 °С, обеспечивающая повышение стабильности комплекса и растворимости кислорода в щелоче (по сравнению с обычной температурой КЩ варки 150 ... 160 °С) при достаточной скорости растворения продуктов деструкции лигнина.

2) рН варочного раствора при температуре варки 90 ... 110 °С должен быть несколько выше (примерно 8–9, если варка ведется при постоянном рН), чем оптимальное значение рН КЩ варки при 150 ... 160 °С (рН 7,5). Это обусловлено тем, что при КЩ варке, как отмечено в [11], соблюдается принцип суперпозиции между рН и температурой – при низкой температуре варки невысокий рН может не обеспечить степень ионизации $-\text{OH}_f$, достаточную для активной делигнификации, даже с учетом заметной депротонирующей способности обсуждаемого активного комплекса и подобных ему. Тем не менее, следует отметить, что общий расход щелочи при низкотемпературной каталитической варке заметно ниже, так как сопровождается менее глубокой деструкцией лигнина и полисахаридов и, вследствие этого, меньшим образованием кислых продуктов.

3) Обеспечение максимально возможного растворения кислорода в щелоче, чему способствует повышение давления, гидромодуля и другие способы усиления массообмена, а также возможно большая степень проницаемости древесной ткани, поскольку рассматриваемый вид комплексов, в частности ФМ, катализирует именно процессы окисления и оксигенирования субстратов (например, использование 1,10-фенантролина, ускоряющего КЩ делигнификацию древесины в 1,5–3 раза за счет образования комплекса ФМ с медью, входящей в состав лигнина древесины [11], для ускорения обычных щелочных варок дало отрицательные результаты).

Однако в реальной каталитической варке не удастся одновременно обеспечить выполнение всех этих условий и приходится довольствоваться определенным компромиссом при выборе значений параметров процесса – в зависимости от того, снижение каких параметров наиболее желательно дос-

Рис. 2. Кинетические кривые КЩ варок осиновой стружки [8]: 1 – контроль, 2 – 1,10-фенантролин, 3 – 1,10-фенантролилат меди [II]; $[\text{phen}] = 9,26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cu (II)}] = 2,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (соответственно 0,50 и 0,05 % от массы абс. сухой древесины); цифры около точек – выход целлюлозы, % от массы абс. сухой древесины)



тичь за счет использования катализа. Поэтому в разных сериях таких каталитических варок ускорение делигнификации и ее селективность могут существенно колебаться и не достигать максимально возможных значений. Тем не менее, расчеты, сделанные на основе кривых на рис. 2, показывают, что полученное выше ускорение делигнификации в 10–15 раз не является для ФМ максимальным.

Из характера кривых на рис. 2 видно, что делигнификация всех представленных на нем варок подчиняется кинетическим закономерностям реакции первого порядка по субстрату. Для варок с добавкой фенантролина и контрольной (без катализатора) наблюдаются участки интенсивной и замедленной делигнификации. Варка с ФМ заканчивалась получением весьма мягкой целлюлозы с числом Каппа 6 ... 8 уже по достижении конечной температуры 150 °С.

Для участков интенсивной делигнификации рассчитаны константы скорости делигнификации k_d , которые для контрольной варки, варок с фенантролином и ФМ составили соответственно $(1,7; 2,9 \text{ и } 48,0) \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Хотя значение k_d , полученное для варки с ФМ, является несколько приближенным, поскольку рассчитывалось для неизотермического участка варки путем приведения к 150 °С средней температуры на последних десяти минутах ее подъема на конечную (от 115 до 150 °С), тем не менее, полученное ускорение делигнификации в 28 раз для варок с ФМ по сравнению с некаталитической варкой не является завышенным, поскольку если бы среднюю температуру для расчетов брали в более широком интервале на стадии подъема температуры, то величина k_d делигнификации для варки с ФМ была бы еще выше.

Такая необычно большая величина ускорения делигнификации рассматриваемого процесса, естественно, требует изучения и объяснения, чему посвящены как это, так и последующие два сообщения. Однако, несколько забегаая вперед, целесообразно отметить, что, хотя *возможность столь вы-*

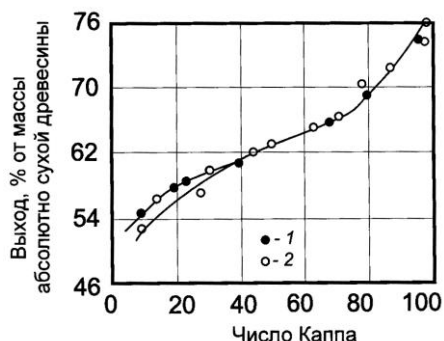
сокой каталитической активности при делигнификации лигноцеллюлозного сырья никем из специалистов в данной области ранее не прогнозировалась, такой результат применительно к окислительной делигнификации и использованию в качестве катализаторов некоторых комплексов МПВ можно допустить даже *a priori*, если учесть, что некоторые из этих комплексов часто рассматриваются и используются как модели металлоферментов, которые способны превосходить активность соответствующих простых ионов металлов в 10^4 – 10^7 раз [13].

Можно ли достичь еще более высокого, чем в 15–28 раз, ускорения делигнификации посредством катализа? Для ответа на этот вопрос следует иметь в виду, что с позиций кинетики КЩ варка реализуется в смешанной области с преобладанием кинетической составляющей [11]. О роли кинетической составляющей свидетельствует, в частности, тот факт, что КЩ делигнификация может быть значительно ускорена посредством катализаторов, не способных непосредственно влиять на диффузионные процессы. Некоторое влияние диффузионной составляющей связано с тем, что технологическая целесообразность всегда заставляет искать некоторый компромисс между значениями отдельных показателей, характеризующих условия проведения варки (давление кислорода, интенсивность массообмена, иногда толщина делигнифицируемого материала, температура и т.п.), не позволяющий полностью нивелировать диффузионные затруднения, связанные с морфологией древесины, низкой растворимостью кислорода и т.д.

По нашему мнению, когда каталитическое ускорение процесса делигнификации достигнет значительной величины, его дальнейший рост может начать контролироваться диффузионными затруднениями. Это существенно повышает их роль в кинетике каталитического процесса, препятствуя дальнейшему ускорению делигнификации и ограничивая, тем самым, активность катализатора. При этом предельная величина ускорения будет зависеть от конкретных условий процесса делигнификации, что и наблюдалось в наших опытах. С учетом всего вышеизложенного, и учитывая, что в наших опытах обеспечен достаточно интенсивный массообмен, можно предположить, что приведенные выше достигнутые нами максимальные значения ускорения КЩ делигнификации под действием катализатора близки к предельно возможным для этого процесса.

Селективность делигнификации при катализе 1,10-фенантролином меди (II) и некоторыми другими комплексами [1, 4, 5, 9–11, 12, 17, 18]. Отождествлять действие ФМ с действием других комплексов МПВ, способных катализировать КЩ делигнификацию, в данном случае было бы нестрого, поскольку влияние таких комплексов на деструкцию полисахаридов должно существенно зависеть, в первую очередь, от конкретного МПВ (центральный ион), а также от лиганда. Однако, основываясь на том, что Cu(II) из всех МПВ оказывает при КЩ варке наиболее деструктирующее действие на полисахариды [5, 11], логично допустить, что и ФМ относится к комплексам, сильнее других деструктирующим полисахариды. Поэтому изучение влияния этого комплекса приобретает более общий

Рис. 3. Селективность КЩ варки с добавкой 1,10-фенантролина (1) и без нее (2) как функция выхода древесного остатка от его числа Каппа [17]



интерес с точки зрения оценки максимально возможного уровня деструкции полисахаридов при КЩ варке под действием комплексов МПВ. Наряду с влиянием ФМ на селективность КЩ делигнификации древесины, целесообразно кратко рассмотреть и действие добавки 1,10-фенантролина (лиганда в ФМ), реализуемое через образование таких же комплексов, но с медью, содержащейся в ЛЩ сырье.

Из рис. 3 видно, что при получении целлюлозы с числом Каппа выше 20 селективность делигнификации с добавкой 1,10-фенантролина (далее просто фенантролина), характеризуемая величиной выхода целлюлозы при данном числе Каппа, такая же, как и при некаталитической варке. Однако при получении целлюлозы с числом Каппа ниже 15 ... 20 варка с фенантролином дает выход на 1,0 ... 1,5 % от массы абс. сухой древесины выше. Вероятно, это связано со снижением ее продолжительности. Аналогичные результаты были получены и в других сериях варок с добавкой фенантролина.

Из табл. 2 видно, что прочностные показатели целлюлозы, полученной при добавке фенантролина, фактически адекватны показателям целлюлозы от некаталитической КЩ варки: несколько уступая в сопротивлении раздиранию, она превосходит образцы контрольной варки по сопротивлению излому и продавливанию.

Целлюлоза, полученная при добавке салкомина, имеет все показатели значительно ниже. Вероятно, в наибольшей степени это вызвано разрушением салкомина в жестких условиях КЩ варки (160 °С) с выделением Со(II), оказывающего на ее результаты сугубо негативное действие [5, 11].

Рассмотрим влияние непосредственно ФМ на селективность делигнификации при КЩ варке. Из табл. 3 видно, что при варке с ФМ, выполненной при 150 °С, весьма низкому числу Каппа (6,7) соответствует необычно высокий (59,3 %) выход, что свидетельствует о высокой селективности процесса КЩ делигнификации в данном случае. Хотя средняя степень полимеризации (СП) этой целлюлозы меньше, чем у других, представленных в таблице, тем не менее, для столь малого числа Каппа ее нельзя счи-

Таблица 2

**Влияние 1,10-фенантролина и салкоммина на прочностные свойства
кислородно-щелочной целлюлозы* [5]**

Катализатор	Продолжи- тельность варки при 160 °С, мин	Число Каппа	Выход, % от массы абс. сухой древесины	Показатели физико-механических свойств целлюлозы***			
				Разрывная длина, м	Сопротивление		
					излому, ч.д.п.	раздира- нию, мН	продавли- ванию, кПа
Контроль	90	16,1	58,4	9000	1263	549	375
Фенантролин**	45	18,2	60,5	8900	1397	451	435
Салкомин**	45	29,2	58,3	6800	74	177	...

* Варки стружки осины.

** [phen] = [salc] = $6,5 \cdot 10^{-4}$ М (соответственно 0,23 и 0,42 % от массы абс. сухой древесины).

*** Масса 1 м² отливки 75 г; степень помола массы 60 ° ШР.

Таблица 3

**Сравнительные каталитические кислородно-щелочные варки
стружки осины [17]**

Катализатор	Температура варки, °С	Продолжи- тельность, мин	Число Каппа	Выход, % от массы абс. сухой древесины	Степень полимери- зации
Контроль	150	110	17,9	58,7	1320
Фенантролин	150	60	19,3	59,2	1310
1,10-Фенан- тролинат меди (II)*	150	20	6,7	59,3	1000
То же	95	130	25,3	67,7	1510

* [phen] = $9,26 \cdot 10^{-4}$ М; [Cu(II)] = $2,62 \cdot 10^{-4}$ М (0,05 % от массы абс. сухой древесины).

тать низкой. Высокая селективность варки в данном случае безусловно объясняется снижением ее продолжительности в 5,5 раз по сравнению с некаталитической.

Еще более высокая селективность достигается при снижении температуры до 95 °С, что невозможно для обычной КЩ варки: при получении целлюлозы средней жесткости с числом Каппа 25,3 достигнут аномально большой выход (67,7 %) при весьма высокой (особенно для КЩ варки) СП (1510). Кроме того, ускорение делигнификации для варки с ФМ при 150 °С здесь составило 7–8 раз, а при 95 °С – около 11–12 раз (по сравнению с некаталитической при 150 °С с использованием при расчете температурного коэффициента Вант-Гоффа, равного 1,6 ... 1,7) [2, 3].

Из рис. 1, б, иллюстрирующего результаты обсуждавшейся выше серии сравнительных варок массы взрывного автогидролиза и исходной древесины, видно, что при снижении температуры варки со 150 до 100 °С выход целлюлозы вырос на 6 ... 8 % от массы исходного полуфабриката, а ее вязкость увеличилась в 1,1–1,9 раза. Причем оба эти показателя селективности выросли даже по сравнению с некаталитической варкой исходной древесины. Последнее особенно важно, поскольку волокна этой массы повреждаются при разволокнении щепы в момент «взрыва», и при последующем окислительном воздействии на них в процессе КЩ варки можно опасаться повышенной деструкции полисахаридов. Столь существенное повышение селективности делигнификации при добавке ФМ в данном случае обусловлено, главным образом, снижением деструкции полисахаридов древесины вследствие значительно более низкой температуры варки, поскольку при типичной для обычной КЩ варки температуре ((150 ± 10) °С) ФМ при равном числе Каппа получаемой целлюлозы показывает лишь незначительно более высокую селективность за счет меньшей продолжительности делигнификации, чем фенантролин (лиганд в ФМ). Стабилизирующее действие собственно ФМ на полисахариды древесного остатка маловероятно, так как отдельные добавки соединения-лиганда (фенантролина) приводят лишь к такой же (или незначительно большей) селективности, чем варка без катализатора, а медь (II), играющая роль центрального иона в ФМ, как известно, очень сильно снижает селективность КЩ делигнификации [5, 11].

Таким образом, на примере катализа 1,10-фенантролином меди (II) КЩ варки видно, что с помощью соответствующих комплексов МПВ можно ускорить КЩ делигнификацию лигноцеллюлозного сырья с высоким содержанием лигнина до 15–28 раз (в зависимости от условий процесса и характеристики лигноцеллюлозного сырья) при существенном повышении ее селективности. Полученный результат достоин изучения и обобщения.

Методическая часть (относится и к сообщениям 2, 3).

Условия варок (делигнификации). Варки щепы и стружки (соответственно толщина 1,0...2,0 мм и 0,5 мм) выполняли в автоклавах (емкость 860 мл), помещенных в батарейную (3 шт.) качающуюся (60 качаний в мин) с электрообогревом установку. Концентрация Na_2CO_3 – 10,0 г/л, гидромодуль – 20, продолжительность подъема температуры до конечной (150 или 160 °С) – 40 мин, закачка кислорода – однократная перед варкой до давления 1,47 МПа, степень заполнения автоклава древесиной и щелоком – 60 %.

Варки опилок выполняли в автоклавах (емкость 130 мл), помещаемых попарно в глицериновую баню, совершающую возвратно-поступательное движение в горизонтальной плоскости (74 цикла в мин). Навеска древесины в расчете на абс. сухую – 2,1 г, концентрация Na_2CO_3 – 10 г/л, температура – 150 °С, гидромодуль – 30, давление кислорода при закачке перед варкой – 2,94 МПа.

КЩ варки по приведенным выше режимам обладают всеми особенностями, характерными для правильно выполненных варок данного типа. Более детальные условия или отклонения от указанных выше отмечены в примечаниях к таблицам и рисункам, в соответствующих местах текста и ссылках, а также в [12].

Выход и степень делигнификации древесных остатков (целлюлозы) определяли по общепринятым для этих показателей методикам.

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Спектрометр «Perkin-Elmer» модели 5000Z с атомизатором HGA-5. Нижний определяемый предел для Cu и Mn – 0,5 мг/кг образца древесного остатка. Подготовка к определению: 0,25 г образца растворяли при нагревании в 2 мл концентрированной HNO₃ квалификации «осч», разбавляли до 25 мл; 10 мкл раствора переносили в кювету спектрометра.

Спектры электронно-парамагнитного резонанса снимали на ЭПР-спектрометре модели ЛТФ-8 с предельной чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс, разрешением $2 \cdot 10^{-5}$, рабочей частотой 9,2 ... 9,5 ГГц при напряженности магнитного поля 3213 Гс и продолжительности развертки 3 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гермер, Э.И. Альдегидные и карбоксильные группы кислородно-щелочной целлюлозы и их влияние на прочность бумажного полотна [Текст] / Э.И. Гермер // Химия древесины. – 1988. – № 6. – С. 33–39.
2. Гермер, Э.И. Влияние pH на кинетику делигнификации и растворения полисахаридов при кислородно-щелочной варке древесины [Текст] / Э.И. Гермер // Лесн. журн. – 1991. – № 3. – С. 95–102. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Гермер, Э.И. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 4. Влияние pH варочного процесса на кинетику делигнификации [Текст] / Э.И. Гермер // Химия древесины. – 1992. – № 4–5. – С.46–55.
4. Гермер, Э.И. Катализ кислородной делигнификации при получении целлюлозы из древесины [Текст] / Э.И. Гермер // Междунар. научно-техн. конф. «Pulp-Fog' 92»: информ. сообщение. – СПб, 1992. – С. 38–40, 75–76.
5. Гермер, Э.И. Катализ кислородно-щелочной делигнификации [Текст] / Э.И. Гермер // Бум. пром-сть. – 1990. – № 11. – С. 6–8.
6. Гермер, Э.И. Катализ кислородно-щелочной делигнификации щепы в пульсационной варочной установке с применением нового эффективного катализатора [Текст] / Э.И. Гермер [и др.] // Лесн. журн., 1997. – № 3. – С. 95–108. – (Изв. высш. учеб. заведений).
7. Гермер, Э.И. Катализ окислительной фрагментации лигнина древесины 1.10-фенантролином при получении целлюлозы кислородно-щелочным способом [Текст] / Э.И. Гермер // Селективное окисление углеводов и ресурсосбережение углеводородного сырья: тез. докл. всесоюз. конф. – Харьков, 1991. – С. 56.

8. *Гермер, Э.И.* Кинетика делигнификации при кислородно-щелочной варке с наиболее эффективными катализаторами [Текст] / Э.И. Гермер, А.А. Сиротенко // 2-я Междунар. научно-техн. конф. «Pap-Fog' 93»: информ. сообщение. – СПб, 1993. – С. 12–13, 69–70.

9. *Гермер, Э.И.* Кислородно-щелочная каталитическая варка с низкими значениями параметров процесса [Текст] / Э.И. Гермер // 5-я Междунар. научно-техн. конф. «Pap-Fog' 98»: информ. сообщение. – СПб, 1998. – С. 15–16, 79–81.

10. *Гермер, Э.И.* Роль гемицеллюлоз в формировании прочностных свойств бумажного полотна при аэродинамическом и традиционном способах его формирования из кислородно-щелочных и щелочных целлюлоз [Текст] / Э.И. Гермер, И.Д. Майорова // Химия древесины. – 1987. – № 4. – С. 45–52.

11. *Гермер, Э.И.* Химизм и катализ кислородно-щелочной делигнификации древесины [Текст]: дис. ... д-ра хим. наук / Э.И. Гермер. – СПб, 1999. – 130 с.

12. *Гермер, Э.И.* Эффективный катализ – путь получения качественной кислородно-щелочной целлюлозы [Текст] / Э.И. Гермер // Целлюлоза, бумага, картон. – 1994. – № 5-6. – С. 20–22.

13. *Яцимирский, К.Б.* Биологические аспекты координационной химии [Текст] / К.Б. Яцимирский [и др.]. – К.: Наук. думка, 1979. – 266 с.

14. *Germer, E.I.* Chemistry and Mechanism of catalysis of Oxygen-Alkaline Delignification by Some Complex Compounds [Text] / E.I. Germer // 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp: poster presentation. – Portugal, Aveiro, 1998. – P. 33–38.

15. *Germer, E.I.* Effective catalysis of oxygen-alkaline wood delignification by the transition metals complexes [Text] / E.I. Germer // Pulp for Papermaking-Fibre and Surface Properties: intern. Conference «Cellucon' 98». – Finland, Turku, 1998. – P. 15.

16. *Germer, E.I.* Oxygen-alkaline delignification catalysis [Text] / E.I. Germer // Ligno-cellulosics – Science, Technology, Development and Use. – Ellis Horwood Ltd., 1992. – P. 227–237.

17. *Germer, E.I.* Oxygen-alkaline delignification catalysis with 1.10-phenanthroline [Text] / E.I. Germer // 6th Intern. Symp. on Wood and Pulp Chemistry: Proceedings. – Australia, Melbourne, 1991. – Vol. 2. – P. 143–149.

18. *Germer, E.I.* Production of bleachable pulp through catalytic oxygen-alkaline delignification of high-yield mechanical pulp [Text] / E.I. Germer // Tappi Journal. – 1995. – Vol. 78. – № 11. – P. 121–124.

19. *Germer, E.I.* The catalytic oxygen pulping [Text] / E.I. Germer // Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp: proceedings. – Italy, 1996. – Part 2, topic B. – P. 412–416.

20. *Germer, E.I.* The essence of catalysis by transition metal complexes of the oxygen-alkali wood delignification [Text] / E.I. Germer // 9th Intern. Symp. on Homogeneous Catalysis: abstracts. – Israel, 1994. – P. 228–229.

СПб ООО «Экология и бизнес»

Поступила 24.01.05

E.I. Germer

**Studying Super Active Catalysis of Oxygen-alkaline Wood
Delignification by Metal Groups of Variable Valency by
Using 1.10-phenanthroline Copper (II) as Model. 1. Approach to
Problem Research. 1.10-phenanthroline Copper (II) Performance**

It is noted that metal complexes of variable valency can act as efficient catalysts for many chemical redox-processes, including oxygen-alkaline cooking (delignification) of wood. It is shown that 1.10-phenanthroline copper (II) is the most active catalyst of delignification accelerating the process resulting from rate constant increase up to 15 – 28 times (depending on the process conditions and type of delignification material) at charge of ligand and central ion of 0,50 and 0,05% correspondingly of the dry wood mass.
