

УДК 676.1.022

**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.

**ХИМИЗМ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ  
ПРИ ОРГАНСОЛЬВЕНТНЫХ ВАРКАХ**

С единых позиций рассмотрен химизм делигнификации при различных, наиболее типичных, вариантах органосольвентных варок: в среде алифатических кислот (уксусная, муравьиная) с участием окислителей (кислород, пероксид водорода) и без них; в водно-спиртовой кислой или щелочной среде с участием молекулярного кислорода и без него.

Ключевые слова: органосольвентная делигнификация, химизм, кислород, пероксиды, спирты.

Органосольвентные варки имеют ряд общих черт, главная из которых – большое количество органического растворителя в варочной системе, оказывающего существенное влияние не только на технологию, но и на физико-химию протекающих процессов. (Как правило, в системе растворитель – вода, используемой для получения целлюлозы с приемлемыми товарными свойствами, доля первого компонента составляет 30 ... 70 %, а в варках с чисто исследовательскими функциями – до 100 %). Это позволяет рассматривать химизм делигнификации при органосольвентных варках с единых позиций, независимо от того реализуются они в присутствии, например, окислителей или без них, в кислой или щелочной среде и т.п. Однако сосредоточение внимания на специфических особенностях химизма того или иного варианта органосольвентных варок зачастую происходит при недостаточном внимании к общим чертам, свойственным этим варкам в целом, при отсутствии их рассмотрения с единых химических позиций. Подобный подход препятствует правильному и всестороннему пониманию сущности таких работ и, может быть, в определенной мере даже тормозит прогресс в изучении химизма органосольвентной делигнификации. Попыткой в какой-то степени ликвидировать указанный выше недостаток и является настоящая работа.

Большинство органосольвентных варок реализуется в кислой среде (рН 2 – 4). Именно эта среда имеется ввиду при дальнейшем описании химизма делигнификации во всех случаях, кроме последнего, где переход к рассмотрению делигнификации в щелочной среде специально оговорен.

Начальная стадия делигнификации сопровождается развитием гетеролитической реакции, ведущей к протонированию кислородного атома бензильной группировки с дальнейшим превращением этого интермедиата или в бензильный карбкатион, или непосредственно в продукт замещения  $\alpha$ -эфирной группы тоже на эфирную, но имеющую в своем составе ацетильную, формильную, метоксильную, этоксильную и т.п. группировки – в зависимости от вида органического растворителя (схема 1):

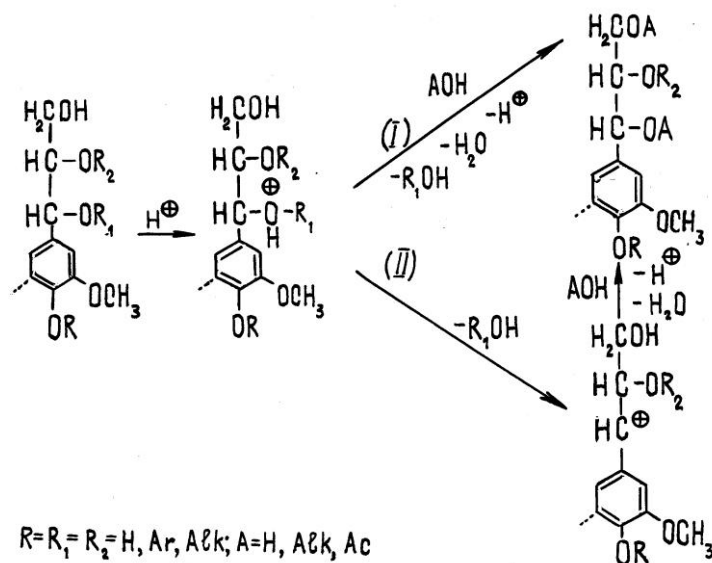


Схема 1

Расщепление простых  $\alpha$ -эфирных связей в обычных (без окислителя) органосольвентных варках считается основной реакцией, ведущей к фрагментации макромолекулы лигнина [12], которая может реализовываться с участием структур как со свободным, так и алкилированным фенольным ( $OH_{\phi}$ ) гидроксилом (схема 1).

Кроме того, в результате расщепления простых  $\alpha$ -эфирных связей не только в открытых  $\alpha$ -алкил-арильных, но и в циклических фенилкумарановых структурах, содержание фенилпропановых единиц (ФПЕ) со свободным фенольным гидроксилом возрастает примерно в 1,5 раза (с 30–35 до 45–50 на 100 ФПЕ). Образующиеся при этом, а также содержащиеся в протолигнине структуры типа  $\beta$ -гваяцилового эфира гваяцилглицерина через интермедиат с протонированным бензильным атомом кислорода (схема 1, первая ступень) трансформируются в результате элиминирования  $\beta$ -протона и молекулы воды в структуры с двойной  $\alpha=\beta$  связью, которые достаточно легко гидролизуются с расщеплением уже  $\beta$ -эфирной связи [12] (схема 2, основной маршрут). К аналогичным структурам с двойной  $\alpha=\beta$  связью приводит и  $\beta$ -депротонирование бензильного карбкатиона, образующегося по схеме 1 (схема 2, маршрут 2). Указанный процесс  $\beta$ -депротонирования является лимитирующим при фрагментации лигнина в органосольвентных варках [5]:

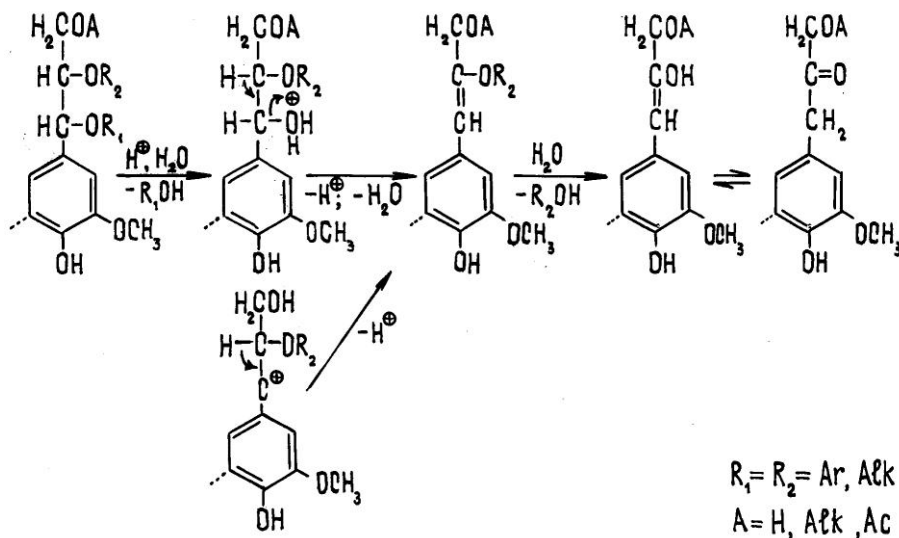
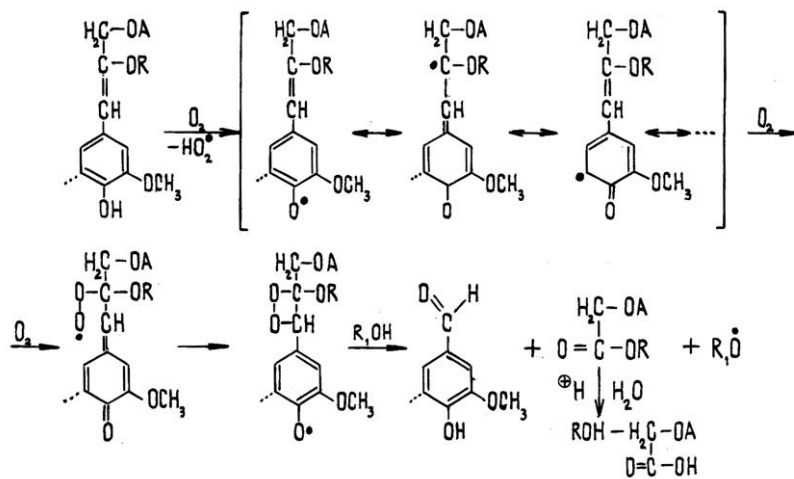


Схема 2

Двойные  $\alpha=\beta$  связи относительно стабильны в сольволитических процессах. Однако в присутствии окислителей типа кислорода или пероксидов эти связи легко расщепляются, что приводит к дополнительному и весьма важному каналу фрагментации лигнина. Механизм обсуждаемых реакций некоторыми исследователями предполагается свободнорадикальным [3, 5, 8]. Такая трактовка в значительной степени базируется на известном, достаточно легком образовании феноксильного радикала в составе фенолзамещенных структур вследствие делокализации спиновой плотности по системе сопряженных связей [3, 5] (схема 3):



$A = \text{H, Alk, Ac}$ ;  $R = \text{H, Ar}$ ;  $R_1 = \text{Alk, Ar}$

Схема 3

К усилению фрагментации лигнина при кислородно-органосольventных варках ведет также взаимодействие кислорода со структурами, имеющими кетонную группу в алкильной цепи, так как, кроме наличия таких структур в протолигнине, они образуются (в том числе и кетоны Гибберта) в обычной кислой органосольventной варке при расщеплении  $\beta$ -эфирной связи [12] (см. схему 2), а также вследствие оксигенирования алкильной цепи ФПЕ лигнина нуклеофильными кислородсодержащими окислителями. На основании [3] эти взаимодействия представлены на схеме 4:

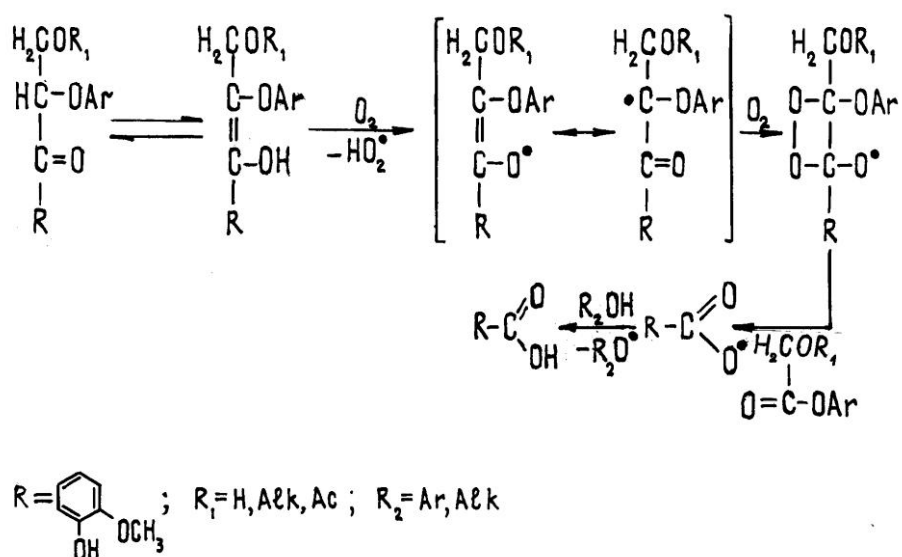


Схема 4

Под действием молекулярного кислорода, являющегося бирадикалом, также возможна его рекомбинация с резонансной формой феноксирадикала по  $C_3$ - или  $C_5$ -атомам ароматического ядра с последующим его раскрытием и образованием муконовокислых остатков [8].

Что касается реакций, ведущих к фрагментации лигнина при делигнификации пероксикислотами, образующимися как основные делигнифицирующие агенты при добавлении пероксида водорода в муравьиную или уксусную кислоты (в частности в способе MILOX), то их можно иллюстрировать схемами действия пероксиуксусной кислоты в кислой среде, предлагаемыми Гирером на основании результатов работ ряда исследователей с модельными соединениями лигнина [10]. Беря за основу гетеролитический механизм, Гирер полагает, что при этом активные центры лигнина атакуются катионами гидроксония  $\text{HO}^+$  – электрофильными частицами, образуемыми пероксикислотами в кислой среде. Рассмотрим основные реакции, непосредственно ведущие к расщеплению макромолекулы лигнина (схемы 5, 6):

а) реакция расщепления  $\alpha$ - и  $\beta$ -эфирных связей:

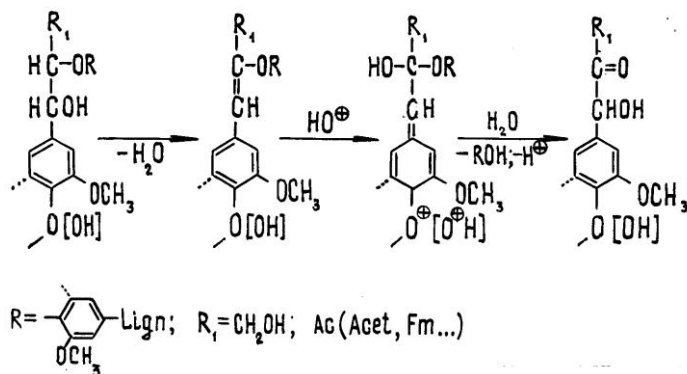


Схема 5

б) реакция вытеснения алкильной цепи:

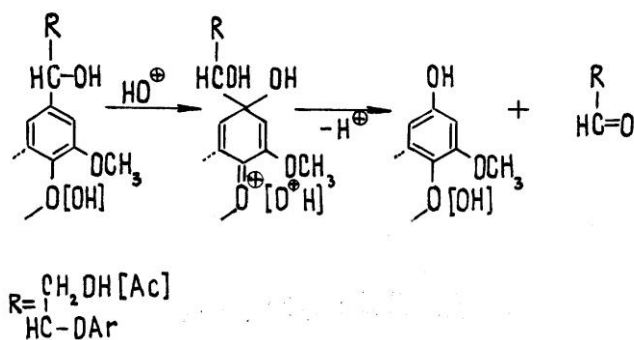


Схема 6

Образование интермедиата с двойной  $\alpha=\beta$  связью, получаемого в схеме 5 на первой ступени, можно представить и через депротонирование интермедиатов, характерных для кислой органосольвентной варки, – бензильного карбокатиона или структуры с протонированным бензильным атомом кислорода (схема 2, продукт второй ступени).

Ряд реакций с участием катиона гидроксония способствуют повышению реакционной способности лигнина, хотя непосредственно к фрагментации не ведут [10]. К ним можно отнести реакции прямого гидроксирования ароматического ядра и деметилирования гваяцильных (сирингильных) ядер с образованием промежуточной *орто*-хинонной структуры.

Реакции расщепления ароматического ядра ведут к снижению степени ароматичности лигнина (схема 7):

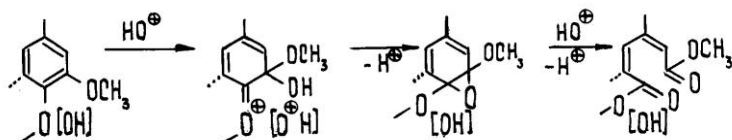


Схема 7

Структуры с двойной  $\alpha=\beta$ -связью в алкильной цепи через реакцию с гидроксонием [10] или с пероксирадикалом [3] через относительно стабильный эпокисный интермедиат способны, тем не менее, трансформироваться далее в предельные структуры с гидроксилем при  $\beta$ -С атоме.

Для органосольVENTных варок, реализуемых в кислой среде как без окислителей, так и с окислителями (кислород, пероксикарбоновые кислоты и др.), характерны реакции внутримолекулярной ( $\alpha$ ) и межмолекулярной ( $\beta$ ) конденсации [5, 7, 12] (схема 8):

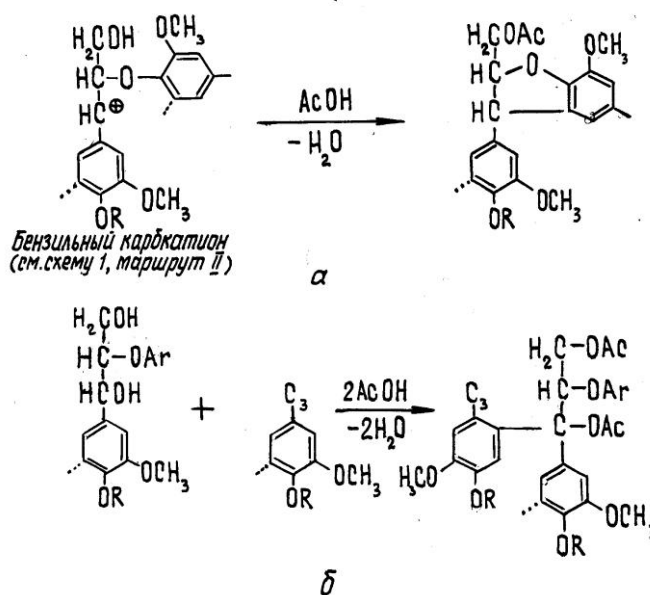
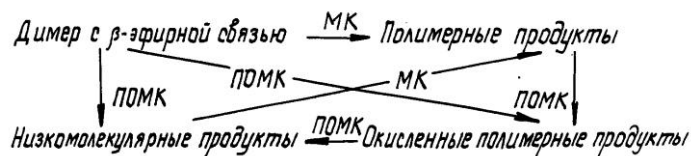


Схема 8

Особенно эти реакции характерны при использовании муравьиной кислоты, имеющей кислотность на порядок выше, чем, например, уксусная.

Образующиеся конденсационные продукты, тем более в сочетании с ацилированием первичных и вторичных алифатических гидроксильных групп, затрудняют фрагментацию лигнина по  $\alpha$ - и  $\beta$ -0-4 связям. Поэтому при варках в среде карбоновых кислот (особенно в среде муравьиной кислоты) при делигнификации снижается роль фрагментации лигнина и существенно возрастает роль его солюбилизации [7]. Появление в процессе варки наряду с муравьиной также и пероксимуравьиной кислоты позволяет (по-видимому, вследствие окислительной фрагментации лигнина) ускорить и, главное, углубить делигнификацию. Взаимосвязь процессов конденсации и фрагментации основных структур лигнина (типа  $\beta$ -гваяцилового и  $\beta$ -вератрилового эфира гваяцилглицерина) при одновременном присутствии в варочной системе муравьиной и пероксимуравьиной кислот изображена на схеме 9 [7]:



$\text{О} \qquad \qquad \qquad \text{О}$   
 Здесь МК : HC – OH; ПОМК : HC – OOH.

Схема 9

Вероятно, именно вследствие вышеуказанного в процессе МІЛОХ для достижения достаточно глубокой степени делигнификации лигноцеллюлозного сырья необходимо иметь ступень или две со смесью пероксикарбоновой и карбоновой кислот и ступень с одной карбоновой кислотой, так как в случае варки только в смеси упомянутых двух кислот будет чрезмерно высок расход пероксида водорода, добавляемого в карбоновую кислоту для частичного ее окисления до пероксикарбоновой, а в случае варки только в среде карбоновой кислоты из-за развития конденсационных реакций при ацилировании гидроксильных алифатической цепи, препятствующем фрагментации лигнина, нельзя будет достичь достаточно высокой степени делигнификации лигноцеллюлозного сырья за приемлемое время при относительно невысокой температуре (80 ... 100 °С), обеспечивающей допустимую селективность делигнификации.

Известны органосольвентные, главным образом, спиртовые варки, реализуемые в щелочной среде. Так как варочный раствор в этих случаях содержит 30 ... 70 % воды, и к тому же спирт является родственником воде, хотя и органическим гидроксилсодержащим растворителем, реакции, характерные для этих варок, преимущественно обусловлены наличием в растворе щелочи и описаны для щелочных водных растворов во многих работах, наиболее обобщающими из которых можно считать работы Гирера с сотрудниками [9, 11]. Однако присутствие растворителя, безусловно, оказывает свое специфическое влияние на делигнификацию, способствуя расщеплению  $\alpha$ -эфирных связей в структурах со свободным фенольным гидроксильным часто с алкилированием  $\alpha$ -С атома [12] (схема 10):

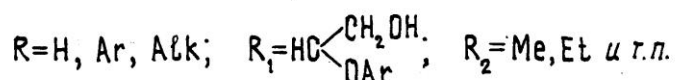
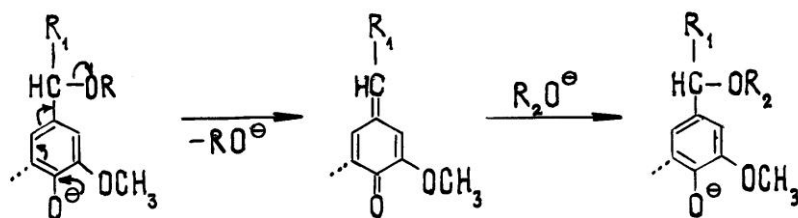
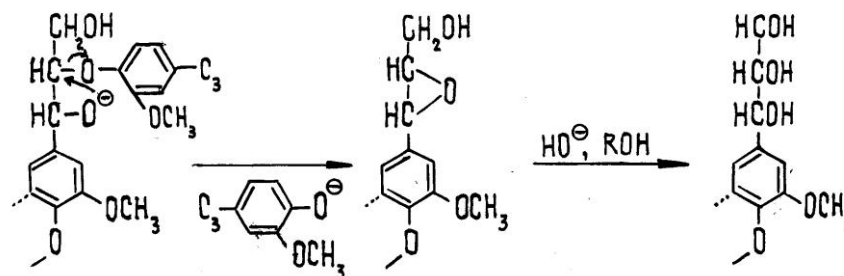


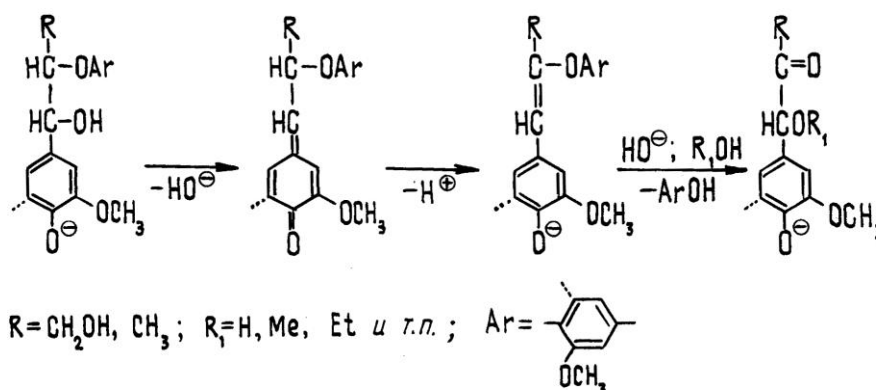
Схема 10

или расщеплению  $\beta$ -0-4 эфирных связей (схема 11 или 12 – в зависимости от того, свободен или алкилирован фенольный гидроксил) [6, 9, 11, 12]:



R = H, Me, Et и т.п.

Схема 11



R = CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub> = H, Me, Et и т.п.; Ar =

Схема 12

При алкилированном фенольном гидроксиле в структурах типа  $\beta$ -гваяцилового эфира гваяцилглицерина фрагментация реализуется посредством нуклеофильной атаки ионизируемого в щелочной среде алкильного гидроксила в  $\alpha$ -положении боковой цепи на соседний  $\beta$ -С атом с вытеснением ароксизаместителя и образованием оксиранового кольца, которое затем раскрывается с образованием вицинальных гидроксильных групп в алифатической цепи (см. схему 11) [6, с. 188; 12].

В случае ФПЕ со свободным фенольным гидроксильным группой первая ступень реакции – расщепление  $\alpha$ -эфирной связи – предшествует образованию хинонметидного интермедиата, через который образуется структура типа изоэвгенола с последующим расщеплением  $\beta$ -эфирной связи (схема 12) [6, с. 191; 9; 11]. Однако и в структурах со свободной фенольной группой элиминирование  $\beta$ -арилэфирной группировки может частично проходить и по схеме 11, т.е. минуя образование промежуточного хинонметидного интермедиата. Однако это направление реакции является второстепенным [6, с. 191].

Как видно из схем 11 и 12, предварительное алкилирование  $\alpha$ -ОН группы под действием спирта должно затруднять фрагментационные



превращения и, тем самым, делигнификацию. Однако отрицательное влияние органического растворителя перекрывается усилением (благодаря его присутствию) растворяющего действия спирта в отношении лигнина. Кроме того, в щелочной среде заметно меньше, чем в кислой, развиты конденсационные процессы. Все это приводит к большей селективности органосольвентного варочного процесса в щелочной среде по сравнению с кислой [2]. Это относится и к кислородно-органосольвентным (спиртовым) варкам, о чем свидетельствует повышение выхода целлюлозы (при равном числе Каппа) на 3 ... 5 % от массы древесины при кислородно-щелочно-спиртовых варках по сравнению с кислородно-спиртовыми [1, 4].

Как видно из вышеизложенного, химизм делигнификации при различных вариантах органосольвентных варок может быть рассмотрен с единых позиций преимущественно гетерологических превращений, независимо от того, с участием какого органического растворителя, в кислой или щелочной среде, в присутствии или отсутствии окислителя была реализована та или иная варка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гермер Э.И., Горенков Р.А. Кислородно-щелочно-спиртовая варка древесины с катализатором // Целлюлоза, бумага, картон. – 1992. – № 10. – С. 23 – 24.
2. Гермер Э.И. Сравнительные исследования кислотно-катализируемой и щелочной водно-спиртовой делигнификации // 7-я Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина: Тез. докл. – Рига, 1987. – С. 107–108.
3. Дейнеко И.П., Ведерников Д.Н. О механизме окисольволиза лигнина // Изв. СПб ЛТА. – 1999. – Вып. 7(165). – С. 71–79.
4. Дейнеко И.П. Окисольволиз растительного сырья: достижения и перспективы // Изв. СПб ЛТА. – 1998. – Вып. 6(164). – С. 91–100.
5. Костюкевич Н.Г. Делигнификация древесины кислородом в растворах уксусной кислоты: Автореф. дис.... канд. хим. наук. – СПб, 1995. – 16 с.
6. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. – М.: Наука, 1976. – 368 с.
7. Ede R.M., Brunow G. Reactions of  $\beta$ -aryl ether lignin model compounds under formic acid and peroxyformic acid pulping conditions// The Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry. – Raleigh, -NC, -USA, May 22–25, 1989. Proceedings.
8. Evtuguin D.V., Deineko I.P. and Neto P. Oxygen delignification in aqueous organic solvents media // Cellulose Chem. and Technology. – 1999. – Vol. 33. – P. 103–123.
9. Gierer J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 1 // Holzforschung. – 1982. – Bd. 36, N 1. – S. 43–51.
10. Gierer J. The chemistry of delignification. A general concept. Part 2 // Holzforschung. – 1982. – Bd. 36, N 2. – S. 55–64.
11. Gierer J. The reactions of lignin during pulping // Svensk Papperstidning. – 1970. – Vol. 73, N 18. – P. 571–596.

---

12. *McDonough T.J.* The chemistry of organosolv delignification // *Tappi J.* – 1993. – Vol. 76, N 8. – P. 186–193.

Северо-Западная  
лесопромышленная компания

Поступила 16.01.03

*E.I. Germer*

### **Chemistry of Delignification under Organosolv Cooking**

The chemistry of delignification under different most typical variants of organosolv cooking is viewed from the uniform positions: in the aliphatic acids medium (acetic, formic acids) with oxidizing agents (oxygen and hydrogen peroxide) and without them; in aqueous-alcoholic acid or alkaline medium with molecular oxygen and without it.

---