

**ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ**

УДК 634.0.861.16

К.Г. Боголицын, Н.Р. Попова, Т.Э. Скребец, А.Е. Кошелева

Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, академик МАНЭБ и РА-ИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 250 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.



Попова Наталья Радиевна родилась в 1957 г., окончила в 1980 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет около 30 научных работ в области химии координационных соединений.



Скребец Татьяна Эдуардовна родилась в 1955 г., окончила в 1978 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 50 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.

**ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ***

Дан аналитический обзор работ за последние 10–15 лет, проводимых в области использования катализа металлами переменной валентности при делигнификации в процессах варки и отбелки целлюлозы из древесины.

древесина, делигнификация, варка, отбелка, катализ, металлы переменной валентности, комплексные соединения.

* Публикация подготовлена в рамках выполнения Государственного контракта №43.044.1 1.2626 от 31 января 2002 г., финансируемого Минпромнауки РФ.

Современные тенденции развития химико-лесного комплекса направлены на разработку и реализацию экологически безопасных технологий комплексной переработки древесины с целью получить качественные волокнистые полуфабрикаты, бумагу, картон и ценные побочные продукты. При этом наблюдается заметный разрыв между прикладными работами в области оптимизации и модификации классических технологических процессов, теоретические основы которых начали создаваться еще в XIX веке и к настоящему моменту достаточно глубоко изучены, и принципиально новыми технологиями переработки растительного сырья. Для последних практически отсутствует теоретическая база, которая позволила бы сознательно и обоснованно определять выбор реагентов и условий воздействия на древесное сырье.

Давая подобную оценку уровню фундаментальных исследований в области химической технологии древесины, мы основываемся на анализе результатов работ, представленных в докладах на международных форумах в последние 10–15 лет: European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, PapFor.

Вместе с тем фундамент для успешного решения задач совершенствования существующих и разработки принципиально новых технологий химической переработки древесины есть. По нашему мнению, он заключается в использовании для раскрытия основных закономерностей химических превращений компонентов древесины подходов классической химии, в частности физической и органической химии полимеров [1].

Так, ранее [38, 49, 50] нами было установлено, что древесную матрицу необходимо рассматривать с позиций формирования и существования микрогетерогенной композиции биополимеров, основными компонентами которой являются лигнин, целлюлоза и гемицеллюлозы. При этом состояние ее описывается конкретными значениями термодинамических параметров, характеризующих степень устойчивости системы. Впервые установлены области термодинамической совместимости и существование твердых растворов в системах лигнин – гемицеллюлозы и гемицеллюлозы – целлюлоза и полное отсутствие таковых в системе целлюлоза – лигнин.

Таким образом, лигноуглеводная матрица является суперпозицией взаимопроникающих сеток, образованных водородными, углерод-углеродными, эфирными связями лигнина и лигноуглеводными связями. Термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы при этом играют роль совместителей за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином. Дополнительную прочность композиции придают механические зацепления сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз как между собой, так и с целлюлозой.

Подобный нетрадиционный подход в рассмотрении лигноуглеводной матрицы как объекта химических воздействий в технологиях химической переработки растительного сырья позволяет нам предложить новые

подходы к созданию современных способов делигнификации, а именно – направленное физическое или химическое воздействие на лигноуглеводный комплекс, которое приводило бы к изменению областей термодинамической совместимости его компонентов. Это может быть использование различных по химической природе реагентов, действие которых приводит к изменению функциональных свойств лигнинных и углеводных компонентов; проведение процессов в водно-органических средах; преимущественная активизация определенного типа химических реакций в ходе технологических процессов [2].

Органосольвентные способы производства целлюлозы, основанные на использовании органических растворителей, признаны наиболее перспективными как с экологической, так и с экономической точки зрения. Данные способы производства позволяют отказаться от использования серосодержащих варочных растворов, уменьшить продолжительность варочного процесса, значительно снизить водопотребление, создать замкнутый цикл использования варочных реагентов благодаря несложной схеме регенерации органических растворителей из отработанных щелоков. В результате таких варок можно получить целлюлозу, не уступающую по прочности сульфатной [39].

В качестве среды для проведения таких процессов используют различные протолитические и апротонные органические растворители, а также их смеси с водой; в качестве окислителя – молекулярный кислород, озон и т.д. Совершенствование органосольвентных технологий тесно связано с выработкой строго научного подхода к выбору состава растворителя и, следовательно, с выявлением механизмов процессов, происходящих при взаимодействии лигнинов с различными средами. Известно [29], что растворитель посредством специфической и неспецифической сольватации различных структурных фрагментов макромолекулы лигнина может оказывать значительное влияние на реакционные и макромолекулярные свойства полимера, а следовательно, в соответствии с рассмотренными выше теоретическими представлениями, и на термодинамическое состояние лигноуглеводной матрицы. Выполненные исследования по изучению физико-химических свойств лигнинных полимеров в среде органических растворителей позволили определить протолитические и термодинамические параметры, характеризующие макромолекулярные свойства препарата и качество растворителя и установить факт существенного влияния растворителя на кинетику и реакционную способность фенольных соединений за счет донорно-акцепторных взаимодействий и стерических факторов [48].

Анализ окислительно-восстановительных свойств природного лигнина, его аналогов и измерение этих характеристик в технологических процессах с использованием метода оксредметрии позволили предложить концепцию осуществления химических превращений компонентов древесины при делигнификации с позиций реализации окислительно-восстановительных взаимодействий [2, 43].

Известно, что для окислительно-восстановительных процессов характерна зависимость кинетических параметров от величины окислительного потенциала (ОП) [30]. Системы с высоким ОП обладают сильными окислительными свойствами и имеют донорные, а не акцепторные свойства по отношению к электрону. Поскольку лигнин состоит из целого ряда различных фрагментов фенольного и хинонного типов, то скорость его окисления-восстановления будет также зависеть от величины ОП.

Следовательно, направленное химическое воздействие на соотношение оксред-форм в лигнинном полимере путем использования селективных катализаторов окислительных превращений лигнинных компонентов будет с позиций теории термодинамической совместимости компонентов древесины интенсифицировать процессы делигнификации, повышая ее избирательность.

Данная концепция позволяет обосновать применение для активации химических процессов при делигнификации древесины в водной и водно-органической средах различных катализаторов: минеральных [17] и органических [24, 25, 28, 52] кислот, побочных продуктов химической переработки древесины [31].

Особенно активно поиск каталитических систем процессов делигнификации древесины начался с 70-х годов прошлого века [14, 37]. Канадские исследователи испытали свыше 300 органических соединений и нашли, что наиболее эффективен как катализатор антрахинон (АХ), обладающий сравнительно небольшим окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) в желаемых пределах (+ 0,154 В) [51] и устойчивый в щелочном растворе при повышенных температурах [26]. Японские исследователи [56] пришли к выводу, что эффективными катализаторами делигнификации являются хинонные соединения, у которых ОВП находится в пределах 0,10 ... 0,25 В, а в структуре молекул есть ендиольные или подобные им группировки.

Э.И. Чупка с сотрудниками [27, 33] исследовали закономерности протекания окислительно-восстановительных превращений лигнина в щелочной среде и установили активное участие в реакциях растворенного и адсорбированного кислорода.

Однако АХ дорог и дефицитен, имеет низкую растворимость в водном растворе, что приводит к гетерогенности процесса. Кроме того, целлюлоза, получаемая с АХ, как правило, характеризуется низкой белизной, пониженным сопротивлением раздиранию, что недопустимо при производстве бумаги. Этот факт связывают со способностью АХ вызывать расщепление глюкозидных связей в полисахаридах.

Компанией Kawasaki Kasei Chemicals Ltd (Япония) предложен селективный катализатор процесса делигнификации – дунатриевая соль 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена [34]. Это соединение проявляет более значительный ускоряющий эффект, чем АХ. В России производство этого катализатора не налажено в связи с отсутствием сырьевой базы.

Аналоги АХ, катализирующие процесс делигнификации, не менее дефицитны [56].

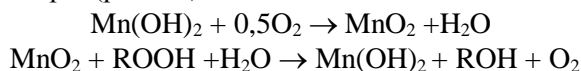
В связи с вышеизложенным значительный научный и технологический интерес представляет поиск заменителей АХ. Приоритетное место среди них занимают соединения металлов переменной валентности, выступающие в роли редокс-систем аналогов ферментов.

Проанализируем результаты наиболее значимых с нашей точки зрения работ по металлокатализу, разделив их на две группы: катализ ионами металлов переменной валентности и катализ комплексными соединениями металлов переменной валентности.

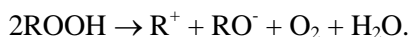
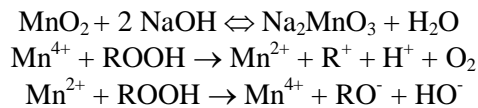
Катализ процессов делигнификации катионами металлов переменной валентности

Изучена возможность катализа кислородно-щелочной варки ионами металлов [35, 36, 47, 54, 55, 57]. Результаты работ показали, что даже незначительные добавки соединений марганца (0,01 ... 0,10 % от массы абс. сухой древесины) при кислородно-щелочных (КЩ) варках ускоряют делигнификацию и повышают выход целлюлозы по сравнению с другими металлами. Э.И. Гермер при использовании в качестве катализатора кислородно-содовой варки осинового щепы свежеприготовленного гидроксида марганца (II) в количестве 0,05 % от массы абс. сухой древесины установил, что введение марганца на стадии развитой варки (продолжительность стоянки при температуре 160 °С составляла 56 или 73 мин) повышает выход целлюлозы до 1,2 ... 1,8 % от массы абс. сухой древесины [7]. Основное влияние марганца в этом случае, по мнению автора, реализуется через его растворимые формы (неустойчивые соединения Mn (IV) , образующиеся в процессе варки и обладающие сильной окислительной способностью) по следующим схемам:

в условиях развитой стадии КЩ варки с понижающимся рН или при варке с постоянным низким рН (рН 7–8):



в условиях КЩ варки с относительно высокой постоянной щелочностью (рН 9–11):



Здесь R – фрагмент органической макромолекулы.

В работе [6] показано влияние ионов Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(II), Co(II), Fe(II) (в количестве 0,1 % от массы абс. сухой древесины) на ско-

рость делигнификации и выход целлюлозы при КЩ варках. Сопоставление результатов варок показало, что значительное (в 1,9 раза) ускорение делигнификации было достигнуто при добавлении ионов Cu(II). Однако практическое использование этого катиона, по мнению автора, исключено, поскольку оно сопровождалось чрезмерной окислительной деструкцией полисахаридов древесины, приводящей к недопустимо большому снижению (на 19,7 %) выхода целлюлозы. Mn(II) ускоряет делигнификацию в 1,4 раза, при этом и выход целлюлозы возрастает на 1,5 % от абс. сухой древесины. Добавки остальных катионов (Ni(II), Fe(II), Co(II), Fe(III)) привели в той или иной мере к замедлению делигнификации, в ряде случаев сопровождавшемуся падением выхода. Аномальное для металлов переменной валентности стабилизирующее влияние добавки Mn(II) на полисахариды, по мнению Э.И. Гермера, является результатом сложного процесса, связанного с образованием в щелочном варочном растворе оксидов и гидроксидов Mn (II, III, IV), обладающих специфической способностью разлагать гидропероксиды (в том числе и гидропероксидные углеводные интермедиаты) по ион-молекулярному, а не свободно-радикальному механизму, ведущему к усилению деструкции полисахаридов [10].

В работах И.П. Дейнеко с сотрудниками [41, 42] изучено влияние металлов переменной валентности на процесс делигнификации хвойной древесины в условиях кислородной варки в среде 50 %-го этанола. Процесс окисольволиза протекает в слабо кислой среде при температуре 145 ... 165 °С в течение 2 ... 6 ч и сопровождается заметной деструкцией полисахаридов и ухудшением свойств полученного волокнистого полуфабриката. Способность катионов металлов катализировать делигнификацию позволяет проводить варку в мягких условиях (температура 115 ... 135 °С) с сохранением выхода и прочностных свойств целлюлозы. По активности влияния на процесс растворения лигнина исследованные металлы можно расположить в следующий ряд:



Влияние добавок металлов на растворение полисахаридов незначительно, однако оно увеличивается с ростом температуры. Интересно отметить, что катализирующее действие оказывают металлы, находящиеся в высшей, промежуточной и низшей степенях окисления. Очевидно их действие можно объяснить взаимодействием как с активными центрами лигнина древесины, так и с активными промежуточными структурами.

Было обнаружено [42], что определенное влияние на каталитическую активность металла в процессе окисольволиза древесины оказывает природа аниона. На примере солей меди (II) показано, что наибольший эффект достигается при использовании нитрата меди.

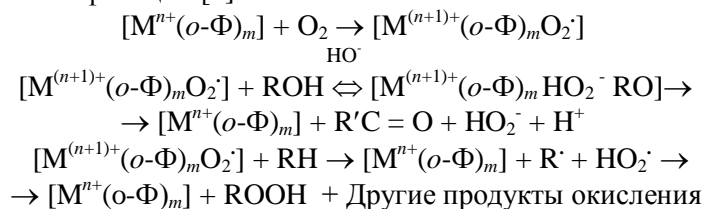
Авторами работы [12] выявлено, что при делигнификации древесины осины в среде бутанола-1 с добавками 5 %-й HCl выход полуфабриката возрастает до 80 ... 86 % при введении гидроксида железа (5 %).

Катализ процессов делигнификации комплексными соединениями металлов переменной валентности с органическими лигандами

Из литературы известно [3], что в присутствии некоторых веществ, так называемых активаторов, каталитическая активность ионов металлов переменной валентности значительно возрастает. Такие вещества сами каталитической активности не проявляют, а их действие зачастую основано на способности образовывать комплексное соединение с данным металлом, обладающее большей каталитической активностью. В качестве таких активаторов могут выступать как органические (1,10-фенантролин, α, α' -дипиридил), так и неорганические (CO , CN^-) [37] вещества.

Авторами работы [21] был найден эффективный катализатор кислородно-щелочной делигнификации – 1,10 фенантролин (*ortho*-фенантролин). Добавки фенантролина ускоряют делигнификацию в условиях кислородно-щелочного процесса в 1,5–2,0 раза при расходе его 0,1 ... 0,5 % от массы абс. сухой древесины. Обеспечивая несколько большее ускорение делигнификации, чем ионы Cu (II), фенантролин не приводит к деструкции полисахаридов. По сравнению с Mn (II) коэффициент ускорения варки с фенантролином больше в 1,5 раза при одинаковом выходе технической целлюлозы [22].

В работе [8] исследовано влияние основных факторов кислородно-щелочной варки на эффективность действия фенантролина. Вид щелочного агента (Na_2CO_3 , NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), порода древесины (ель, осина) и конечная температура варки (140 ... 160 °С) при хорошем массообмене практически не сказываются на эффективности действия фенантролина. Выяснено, что при этом действенным фактором является наличие металлов переменной валентности, содержащихся в древесине [5]. Это обнаружили при варке образцов древесины, из которых предварительно были удалены металлы. При этих условиях эффективность действия фенантролина снизилась на 37 %, что указывает на его каталитическое действие, обусловленное образованием комплекса с металлами переменной валентности, содержащимися в системе варочный раствор – древесина. Предложена принципиальная схема процесса, по которой реализуется действие фенантролина при кислородно-щелочной делигнификации [4]:



Здесь R, R' – фрагменты макромолекулы лигнина.

Поскольку Э.И. Гермером был определен механизм реализации катализа через образование комплексного соединения фенантролина с металлом и протолигнином, то работы по поиску наиболее эффективного катализатора были продолжены среди фенантролиновых комплексных соединений [10]. Проведенные исследования по изучению активности фенантролина в присутствии растворимых в воде солей Fe(II, III), Mn(II, IV), Ag(I), Co(II), Ni(II), Sn(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III), Sb(III), Al(III), Mo(VI) при КЩ варках дали отрицательные результаты. При добавке 0,03 ... 0,10 % Fe(II, III) от массы абс. сухой древесины (фенантролин 0,5 %) происходит снижение ускоряющего действия фенантролина. При совместной добавке фенантролина и Mn(II) (менее 0,1 %) на ускорение делигнификации сказывается только ускоряющее влияние фенантролина, а при добавке Mn(II) (более 0,1%) наблюдается лишь незначительный по суммарной величине аддитивный эффект. Добавка Cu(II) в количестве 0,001 % (10 мг/кг) значительно ускоряет варку: при одинаковой продолжительности процесса число Каппа целлюлозного материала составляет в этом случае 15,0, тогда как без Cu(II) – 32,2, а без катализатора – 61,2. Образующееся при этом комплексное соединение $[Cu(Phen)_n]^{2+}$ (где $n = 1 \dots 3$) было названо катализатором делигнификации кислородом (КДК).

КДК был использован для производства кислородно-щелочной целлюлозы из полуфабрикатов высокого (ВВ) и сверхвысокого выхода (СВВ), полученных методом взрывного автогидролиза [11]. Применение КДК позволяет значительно (до 90 ... 100 °С) снизить температуру КЩ варки полуфабрикатов указанного типа фактически без увеличения, а иногда и с сокращением продолжительности по сравнению с КЩ варкой при обычно используемой температуре (140 ... 160 °С), что приводит к весьма существенному росту выхода целлюлозы (на 7 ... 8 % от массы абс. сухого лигноцеллюлозного материала). Фактически ускорение от добавки КДК в данном случае достигает 10–15 раз.

В работе [13] представлены результаты проведенных КЩ варок с использованием в качестве катализатора КДК на пульсационном варочном аппарате, разработанном ВНИИБ. Результаты исследований показали, что при кислородно-содовой варке (концентрация Na_2CO_3 – 153 г/л) сосновой щепы под действием КДК (0,55 % от массы абс. сухой древесины) получено 15-кратное ускорение за первые 2 ч варки при температуре 150 °С. Показано, что способ введения КДК в варочный раствор может влиять на эффективность его действия: целесообразнее КДК добавлять в щепу перед варкой, когда легче с помощью специальных приемов увеличить скорость диффузии катализатора в глубь щепы, что должно обеспечить его присутствие во всем объеме.

Этим же авторам [10] удалось выявить еще два катализатора: α , α' -дипиридил меди (II), активность и селективность которого подобны фенантролину; 1, 10-фенантролинат свинца (II), показавший хорошую, но меньшую по сравнению с фенантролином активность [10].

Активность комплексов фенантролина с металлами переменной валентности реализуется при наличии кислорода, выступающего в роли окислителя в процессе делигнификации. Поэтому эффективность действия фенантролина при КЩ варках повышается за счет облегчения доступа кислорода к реакционным центрам макромолекулы лигнина [9], что достигается путем повышения содержания кислорода в варочном щелоке, пропитывающем древесину. Так как O_2 значительно лучше растворяется в спиртах и водно-спиртовых системах, чем в воде, то проведение процесса делигнификации в средах, содержащих спирт, должно интенсифицировать процесс. В связи с этим авторами [9] были проведены КЩ и кислородно-щелочно-спиртовые (КЩС) варки осины с добавками фенантролина в качающихся автоклавах при температуре 160 °С (содержание спирта в варочном растворе – 50 об. % (КЩС варка), NaOH – 10 г/л (при КЩС варке 20 ... 40 г/л), гидромодуль – 20 (при КЩС варке –10), давление кислорода – 2,00 МПа (при КЩС варке – 0,49 МПа)). Результаты исследований КЩС варок с добавками фенантролина показали, что он ускоряет варку с этанолом в 1,4 – 1,7 раза (целлюлоза с числом Каппа 25 ... 37), а с пропанолом и бутанолом в 2 и более раз, т.е. значительно больше, чем в случае с КЩ варкой. При использовании этанола в КЩС варках в довольно широком диапазоне чисел Каппа (от 1 до 39) наблюдается приблизительно одинаковая селективность с добавками фенантролина и без него. В случае использования пропанола и бутанола селективность делигнификации в варках с фенантролином повышается весьма существенно: выход на 5 ... 7 %, а степень полимеризации в 2 раза. При этом добавки фенантролина практически полностью нивелируют разницу в скоростях делигнификации варок с разными спиртами. Таким образом, при использовании в КЩС варках (без добавок фенантролина) одноатомных низкомолекулярных спиртов скорость делигнификации и ее селективность возрастают от спирта с большей молекулярной массой к спирту с меньшей молекулярной массой. В случае КЩС варок (добавка фенантролина) эта зависимость имеет обратный характер. Показано, что прочностные свойства КЩС целлюлозы находятся на уровне сульфатной целлюлозы, а введение фенантролина приводит к некоторому их повышению (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика целлюлозы, полученной при КЩС варках осинового дерева с добавками и без добавок фенантролина [9]

| Показатели | Значения показателей для варок | |
|---|--------------------------------|-------------|
| | без добавок | с добавками |
| Выход, % от массы абс. сухой древесины | 55,5 | 56,4 |
| Число Каппа | 15,2 | 18,5 |
| Разрывная длина, м | 7700 | 8200 |
| Индекс растяжения, Нм/г | 77,1 | 82,1 |
| Сопротивление раздиранию, мН | 402 | 407 |
| Индекс раздирающего, мН·м ² /г | 5,74 | 5,81 |
| Сопротивление продавливанию, кПа | 398 | 460 |
| Индекс продавливания, кПа·м ² /г | 5,69 | 6,57 |

Примечание. Степень помола 60...65 °ШР, поверхностная плотность отливок 70 г/м².

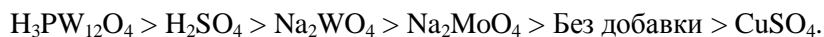
Катализ процессов делигнификации комплексными соединениями металлов переменной валентности с неорганическими лигандами

Поиск эффективных катализаторов для окислительных способов делигнификации в щелочной среде ведется и среди комплексных соединений переходных металлов с неорганическими лигандами. В работе [15] исследовано влияние концентрации $K_3Fe(CN)_6$ на скорость генерации $OH\cdot$, $O_2\cdot$ и окисления древесины, лигнина и углеводов. Скорость окисления контролировали по скорости потребления кислорода, которую определяли микрометрометрическим методом. Установлено, что при окислении древесины осины потребление кислорода в 4,5 раза больше в случае с добавкой $K_3Fe(CN)_6$, чем без нее.

Изучение окисления лигнина при добавке $K_3Fe(CN)_6$ и без нее показало, что потребление кислорода для первого случая в 4 раза больше. В то же время при окислении углеводов во всем интервале концентраций $K_3Fe(CN)_6$ происходит снижение скорости потребления кислорода. Таким образом, по отношению к углеводам $K_3Fe(CN)_6$ оказывает ингибирующее действие. Все это безусловно указывает на возможность использования его в качестве катализатора.

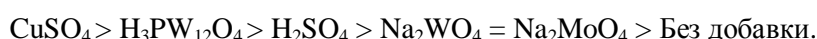
Известно, что окислительная делигнификация, осуществляемая в среде пероксид водорода – органическая кислота (уксусная, муравьиная) – вода, значительно ускоряется в присутствии каталитических добавок. Варочный процесс можно осуществить при температурах ниже 100 °С и атмосферном давлении. В качестве таких добавок в работе [18] использовали вольфрамат натрия, молибдат натрия, фосфорновольфрамную кислоту, серную кислоту и их смеси в разных соотношениях, сульфат меди. Окислительной варке подвергали сосновые опилки с размером 0,5 ... 2,0 мм, обработанные смесью равных количеств ледяной уксусной кислоты и 30 %-го водного раствора H_2O_2 в присутствии катализатора. Условия делигнификации: жидкостный модуль 20, температура 80 °С, продолжительность 60 мин, суммарный расход катализатора 5 % от массы древесины.

Все рассмотренные катализаторы оказывают существенное положительное влияние на степень конверсии лигнина (>0,70 против 0,58 без добавок). Этот вывод не распространяется на результаты варок с добавкой $CuSO_4$, которая не проявляет себя как катализатор, а наоборот во всех случаях ингибирует процесс делигнификации. По эффективности действия добавки ранжируются в следующий ряд:

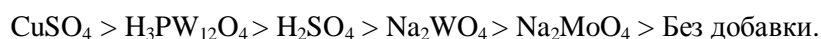


Значительный синергетический эффект при совместном действии разных катализаторов не обнаружен. Двойные системы катализаторов $Na_2WO_4 - H_2SO_4$, $Na_2MoO_4 - H_3PW_{12}O_4$ и $Na_2MoO_4 - H_2SO_4$ более эффективны, чем каждый из этих катализаторов в отдельности. Степень конверсии углеводов в большинстве случаев близка к нулю. Наибольшей селективно-

стью делигнификации отличаются пероксокомплексы Мо и W. Добавки CuSO_4 усиливают деструкцию углеводов. По влиянию на деструкцию углеводной части добавки располагаются в следующий ряд:



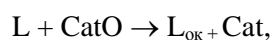
Довольно сильное влияние оказывают добавки на разложение H_2O_2 . По степени влияния на разложение H_2O_2 они ранжируются в ряд:



Между степенью конверсии лигнина и H_2O_2 существует обратная связь. Таким образом, улучшение селективности варочного процесса можно ожидать от использования систем, снижающих скорость разложения H_2O_2 . По мнению авторов [19], каталитическое действие данных систем обусловлено быстрым обратимым образованием промежуточных пероксокомплексов металлов (CatO), содержащих активный кислород в синглетной форме:



Далее этот кислород медленно выделяется, что приводит к окислению субстрата и регенерации катализатора:



где L и $\text{L}_{\text{ок}}$ – лигнин и продукты его окисления.

В этой же работе [19] отмечено, что наилучшие результаты делигнификации древесины пероксидом водорода в кислой среде достигнуты при использовании смешанного катализатора – вольфрамата, молибдата и серной кислоты в примерном соотношении их мольных долей 0,3 : 0,3 : 0,4.

В работе Р.З. Пена с коллегами [20] рассмотрено влияние основных технологических факторов (продолжительность обработки, концентрация H_2O_2 , серной кислоты, катализатора, гидромодуль) на процесс делигнификации древесины ели при температуре 85 °С. Результаты работы показали, что одноступенчатая катализируемая пероксидная варка хвойной древесины позволяет получить целлюлозу с высоким выходом (60 %). Недостатком этого способа является большой расход пероксида водорода (10 ... 16 %) и высокая начальная концентрация вольфраматно-молибдатного катализатора в варочном растворе (0,001 ... 0,100 М). За счет проведения процесса в две ступени, включающих неглубокое катализируемое окисление и щелочную экстракцию лигнина, можно значительно снизить концентрацию катализатора и расход пероксида водорода.

Авторы работы [23] использовали пероксид водорода, активированный молибдатом (mP) при ECF отбелке хвойной сульфатной целлюлозы. Типичная mP делигнификация сульфатной целлюлозы (число Каппа 8 ... 12) при температуре 80 °С и продолжительности реакции 180 мин приводит к

Таблица 2

Результаты ECF и TCF отбелки хвойной сульфатной целлюлозы [23]

| Показатели | Значения показателей при последовательности варки | | | | |
|--|---|---------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | -Q-mP-Q-P | -mP-P-Q-P | -Q-P-Q-P | -mP-D-Ep-D | EOP-D-Ep-D |
| Белизна, % ISO | 88 | 85...87 | 85...86 | 90 | 90 |
| Число Каппа | <1,0 | 1,2...1,5 | 2,3 | <1,0 | <1,0 |
| Вязкость, дм ³ /кг | 620 | 690...720 | 590 | 750 | 740 |
| Сопротивление разрыву, мН·м ² /г | 12,5...13,0 | 13,5...14,5 | 12,0 | 14,5 | 14,0 |
| Потребление H ₂ O ₂ , кг/т | 55...60 | 45...50 | 55...60 | 10 | 6 |
| Число Каппа/Вязкость | <u>17,0</u> 850 | <u>18,0...20,0</u> 880...910 | <u>15,5</u> 810 | <u>26,5</u> 980 | <u>23,0</u> 950 |
| Производительность, т/сут. | 520 | 540...550 | 500 | 610 | 580 |

Примечание. Предприятие производит 200 тыс. т товарной целлюлозы в год (80 % хвойной, 20 % лиственной) традиционным способом варки.

делигнификации на 40 ... 50 %. В том случае, когда mP делигнификация используется для активирования остаточного лигнина, предшествуя кислородной стадии, реакция может быть проведена при более мягких условиях. В работе представлены результаты промышленной mP делигнификации на предприятиях Финляндии и Швеции, выпускающих ECF- и TCF- целлюлозу (табл. 2). Проведенные испытания подтвердили эффективность применения данного метода в промышленности.

*Катализ процессов делигнификации ферментами
и соединениями, моделирующими их*

Анализ работ в области биохимического катализа при делигнификации древесины показывает, что совместное действие различных ферментов более эффективно, нежели раздельное, наиболее активными составляющими этих систем являются пероксидаза и лакказы [53]. Опираясь на эти данные, авторами работы [16] было изучено каталитическое окисление древесины и ее компонентов при добавках лакказы, пероксидазы, салькомина, а также порфиринов Co, Cu, Ni, Fe, Zn, Mn. Скорость окисления контролировали по интенсивности свечения хемилюминесценции. Результаты исследований показали, что при окислении древесины системой пероксидаза – H₂O₂ интенсивность хемилюминесценции возрастает с увеличением концентрации пероксидазы в 4 раза (в пределах концентраций $7 \cdot 10^{-8}$... $7 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Пероксидаза оказывается эффективной лишь при использовании H₂O₂, в то время как лакказа катализирует окисление лигнина без H₂O₂. По мнению авторов, основная роль пероксидазы заключается в катализе направленного распада H₂O₂ по радикальному механизму с генерацией OH·, в то время как лакказа, очевидно, увеличивает эффективность окисления за счет трансформации O₂ в OH·.

Известно, что пероксидаза и лакказа содержат в качестве активного начала соответственно Fe и Cu, поэтому в работе [32] была дана оценка эффективности химических аналогов ферментных систем: порфиринов Co, Cu, Fe, Zn, Mn, салькомина (N,N'-(бис)салицилиденэтилендиамин кобальта (II)). Оценку эффективности каталитического действия порфиринов и салькомина производили по их влиянию на скорость генерации OH·. В результате исследований установлено, что при окислении древесины порфирины и салькомин в зависимости от вида металла в значительной степени катализируют генерацию OH·. Наиболее эффективными являются порфирины Co(III) и салькомин, они увеличивают концентрацию OH· соответственно в 27 и 7 раз. Такой же эффект достигается и при окислении лигнина, а при окислении холоцеллюлозы порфирин Co(III) и салькомин увеличивают концентрацию OH· соответственно в 5 и 2 раза, что указывает на оптимальный вариант катализа.

Однако результаты работ [6, 10] показали, что при температуре КЩ варки (150 °C) салькомин в значительной степени разрушается с выделением Co(II), тормозящего делигнификацию и снижающего ее селективность.

В последнее десятилетие появились публикации [40, 44–46, 59–62], посвященные изучению новых каталитических систем на основе металлов переменной валентности, так называемых полиоксометаллатов (ПОМ).

ПОМ представляют собой класс катализаторов, обеспечивающих основу для создания новых технологий делигнификации и отбелки с закрытым циклом. Активными делигнифицирующими агентами их являются замещенные кластерные анионы переходных металлов, подобные по структуре многим минеральным рудам. В активном состоянии они могут разрушать лигнин и соответствующие хромофоры, не разрушая полисахариды. Далее они реактивируются кислородом и таким образом рециркулируют.

Впервые данные о новых катализаторах процесса делигнификации были опубликованы в 1992–1994 гг. [61, 62], и с тех пор два поколения ПОМ разработаны в лабораториях Университета Висконсин-Мэдисон и Эмори университета (США).

Делигнифицирующее действие ПОМ было обнаружено в процессе поиска и создания каталитических систем, дублирующих действие энзимов пероксидазы, известной своей высокой селективностью к лигнину. В отличие от пероксидазы полиоксометаллаты устойчивы к повышению температуры.

Селективность действия пероксидаз базируется на использовании ими ионов переходных металлов в контролируемом органическом окружении для катализа окисления лигнина. Перечисленные выше литературные данные об органических аналогах пероксидаз представляют, в основном, академический интерес, поскольку эти комплексы нестабильны при повышенных температурах. Поэтому исследования были направлены на поиск неорганических систем, действующих как пероксидазы, но обладающих стабильностью при высоких температурах, что сделало бы возможным их промышленное применение.

Было обнаружено, что кластерные анионы ПОМ имеют лигандное окружение, выполняющее функцию органической платформы во многих энзимных системах грибов, если активный ион металла помещен в структуру полиоксометаллата.

Первые каталитические системы, так называемые одноэлектронные ПОМ [61, 62], включали в себя 12 структурных атомов переходного металла (W или Mo), расположенных кластером вокруг основного атома группы (P, Si или Al). Чтобы активизировать ПОМ для делигнификации, один или два структурных атома металла кластерного аниона замещают на атомы переходного металла (V или Mn).

В последних работах [40, 59, 60] представлены ПОМ, при использовании которых осуществляются двух- и трехэлектронные переходы. Новое поколение ПОМ – это селективные, термодинамически стабильные, регенерируемые и более эффективные катализаторы.

Д.В. Евтюгин с сотрудниками [44–46] использовали ПОМ состава $[PM_7V_5O_{40}]^{8-}$ (гептамолибдопентаванадофосфат гетерополианион), устойчивый в среднекислой среде. Принцип катализа, по их мнению, состоит в следующем: ПОМ, имея величину кинетического барьера окисления лигнина ниже, чем кислород, окисляют лигнин; восстановленная форма ПОМ реокисляется кислородом. Окисление лигнина и реокисление ПОМ происходит в одну стадию. Благодаря полному окислению органических веществ до CO_2 и H_2O технологические растворы могут быть использованы многократно.

Практически ПОМ-катализаторы опробованы в настоящее время в условиях отбелки кислородом (кислородная делигнификация). Они позволяют снизить число Каппа с 30 до 5 и ниже при сохранении вязкости на уровне 20 ед. [60]. В работе [46] представлена схема пилотной установки, созданной в Университете Авейро (Португалия), на которой были реализованы схемы ECF отбелки. Катализатор вводили на ступени кислородной делигнификации.

Следует отметить, что использование катализаторов на основе металлов переменной валентности при разработке схем и технологий ECF- и TCF отбелки вызывает большой интерес как в России, так и за рубежом. Кроме перечисленных выше полиоксометаллатов для этой цели применены двухядерные комплексы Mn(II), порфирины Fe и Cu и салькомин Co [58]. Катализаторы используют на ступенях обработки массы пероксидом водорода и кислородом.

Заключение

Анализ отечественного и зарубежного опыта в области применения катализаторов на основе металлов переменной валентности для процессов делигнификации при варке и отбелке целлюлозы позволяет сделать следующие выводы.

1. Использование катализаторов дает возможность перейти к бессернистым способам варки и TCF технологии отбелки или снизить расход хлорсодержащих реагентов в ECF схемах.

2. Предлагаемые каталитические системы можно разделить на три группы: неорганические соли металлов переменной валентности; комплексные соединения металлов переменной валентности с неорганическими и органическими лигандами; биохимические комплексы металлов переменной валентности (ферменты) и их аналоги.

3. Соединения второй группы имеют более высокую каталитическую активность, чем неорганические соли. Кроме того, они более устойчивы к повышенным температурам и изменениям параметров процесса, чем ферменты и их аналоги.

Таким образом, поиск гомогенных катализаторов процесса делигнификации следует вести среди комплексных соединений металлов переменной валентности с органическими и неорганическими лигандами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боголицын К.Г.* Разработка научных основ экологически безопасных технологий комплексной химической переработки древесного сырья // Лесн. журн. – 1998. – № 2-3. – С. 40–52. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. *Боголицын К.Г., Резников В.М.* Химия сульфитных методов делигнификации. – М.: Экология, 1994. – 420 с.
3. *Бончев П.* Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогеннокаталитических реакций в растворах. – М.: Мир, 1975. – 270 с.
4. *Гермер Э.И., Бутко Ю.Г.* Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 3. О химизме и механизме действия *o*-фенантролина // Химия древесины. – 1983. – № 5. – С. 32–37.
5. *Гермер Э.И., Горенков Р.А.* Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью 1,10-фенантролина. 5. Роль металлов, содержащихся в древесине, в реализации каталитического действия 1,10-фенантролина // Лесн. журн. – 1994. – № 3. – С. 90–94. – (Изв. высш. учеб. заведений).
6. *Гермер Э.И.* Катализ кислородно-щелочной делигнификации // Бум. пром-сть. – 1990. – № 11. – С. 6–8.
7. *Гермер Э.И.* О действии соединений марганца при кислородно-щелочной варке // Химия древесины. – 1982. – № 5. – С. 25–30.
8. *Гермер Э.И., Онохин С.А., Бутко Ю.Г.* Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 2. Влияние основных факторов варки на эффективность действия *o*-фенантролина // Химия древесины. – 1982. – №3. – С. 31–35.
9. *Гермер Э.И., Горенков Р.А.* Кислородно-щелочно-спиртовая варка древесины с катализатором // Целлюлоза, бумага, картон. – 1992. – № 10. – С. 23–25.
10. *Гермер Э.И.* Химизм и катализ кислородно-щелочной делигнификации древесины: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – С-Петербург, 1999. – 130 с.
11. *Гермер Э.И.* Эффективный катализ – путь получения качественной кислородно-щелочной целлюлозы // Целлюлоза, бумага, картон. – 1994. – № 5-6. – С. 20–22.

12. Изучение органосольвентной варки целлюлозы в присутствии различных катализаторов / Б.Н. Кузнецов, А.А. Ефремов, С.А. Кузнецова и др. // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 85–90.

13. Катализ кислородно-щелочной делигнификации в пульсационной варочной установке с применением нового эффективного катализатора / Э.И. Гермер, Л.О. Иоффе, Ю.С. Иванов и др. // Лесн. журн. – 1997. – № 3. – С. 93–109. – (Изв. высш. учеб. заведений).

14. Каталитическая делигнификация древесины / А.В. Вураско, С.Ю. Меньшиков, А.Я. Агеев и др. // Лесн. журн. – 1994. – № 3. – С. 94–99. – (Изв. высш. учеб. заведений).

15. 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.

16. Каталитическое окисление древесины и ее компонентов в условиях окислительных способов делигнификации. 2. Влияние ферментов и некоторых модельных систем на генерацию активных форм кислорода при окислении древесины и ее компонентов / Э.И. Чупка, С.Ж. Трофимова, С.Ю. Соловьева и др. // Химия древесины. – 1993. – № 1-3. – С. 51–57.

17. *Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н.* Технология целлюлозы: В 3-х т. Том 3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. – М.: Экология, 1994. – 592 с.

18. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 3. Синергетические свойства катализаторов окисления / С.И. Суворова, М.О. Леонова, И.Л. Шапиро, Р.З. Пен // Лесн. журн. – 1996. – № 1-2. – С. 22–30. – (Изв. высш. учеб. заведений).

19. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 7. Активность катализаторов окисления лигнина пероксидом водорода / Р.З. Пен, А.В. Бышев, И.Л. Шапиро и др. // Химия растительного сырья. – 2001. – № 1. – С. 43–48.

20. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 8. Пероксидная варка и щелочная экстракция / Р.З. Пен, А.В. Бышев, И.Л. Шапиро // Химия растительного сырья. – 2001. – № 3. – С. 5–10.

21. *Онохин С.А., Гермер Э.И., Бутко Ю.Г.* Добавка, интенсифицирующая кислородно-щелочную варку // Химия древесины. – 1981. – № 4. – С. 110–111.

22. *Онохин С.А., Гермер Э.И., Бутко Ю.Г.* Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 1. Общая характеристика действия *o*-фенантролина при одноступенчатой варке // Химия древесины. – 1982. – № 3. – С. 26–30.

23. *Парен А., Якара Й.* Использование пероксомолибдата при ECF отбелке сульфатной целлюлозы // Целлюлоза, бумага, картон. – 1999. – № 1-2. – С. 20–23.

24. Пат. 2019609 RU. Способ получения целлюлозного полуфабриката из древесины лиственных пород / М.А. Зильберглейт, И.В. Смолова, Б.С. Симхович // БИ. – 1994. – № 17. – С. 97.

25. Пат. 2042004 RU. Способ получения волокнистого полуфабриката для получения бумаг / С.И. Суворова, Р.З. Пен и др. // БИ. – 1995. – № 23. – С. 197.

26. Применение антрахинона и родственных соединений в качестве добавок при щелочной делигнификации древесины / Р.Н. Ковалевская, Ю.А. Бойко, М.А. Иванов, В.М. Крюков // Химия древесины. – 1981. – № 2. – С. 7–19.

27. *Сергеев А.Д.* Хемилюминесценция при окислении лигнина в условиях щелочных способов делигнификации древесины: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Л., 1984. – 20 с.
28. Современные тенденции развития и совершенствования производства целлюлозы // Целлюлоза, бумага, картон. – Зарубеж. опыт: Экспресс-информация. – 1989. Вып. 7. – 40 с.
29. Термодинамика поведения лигнина в растворителях различной природы // Лесн. журн. – 1994. – № 1. – С. 103–109. – (Изв. высш. учеб. заведений).
30. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Пер. с англ. Под ред. А.П. Катрицкого. – М.; Л.: Химия, 1966. – 658 с.
31. Чудаков М.И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины (обзор) // Химия древесины. – 1981. – № 6. – С. 3–18.
32. *Чупка Э.И., Трофимова С.Ж., Сергеев А.Д.* Эффективность кислотно-основного катализа при окислении древесины в водно-органических средах. 2. Каталитическое и ферментативное окисление древесины и ее компонентов // Лесн. журн. – 1995. – № 4-5. – С. 85–93. – (Изв. высш. учеб. заведений).
33. *Шадынская О.В., Чупка Э.И.* Кинетика начальных стадий окисления лигнина // Химия древесины. – 1984. – № 6. – С. 104–105.
34. Щелочная варка древесины смеси хвойных пород с катализатором делигнификации $\text{Na}_2\text{ДДА}$ / В.В. Вершаль, О.А. Трифонова, В.А. Бабкин и др. // Целлюлоза, бумага, картон. – 1996. – № 5-6. – С. 22–24.
35. *Abrahamsson R., Samuelson O.* Oxygen-alkali cooking of wood meal. Pt.5. Influence of metal compounds and soaking in acid // Svensk papperstidn. – 1975. – A. 78, N 4. – S. 135–140.
36. *Abrahamsson R., Samuelson O.* Oxygen-alkali cooking of wood meal. Pt.7. Influence of manganese and iron compounds // Svensk papperstidn. – 1976. – A. 79, N 9. – S. 281–285.
37. *Bach B., Fiehn G.* Neue Moglichkeiten zur Kohlehydratstabilisierung im alkalischen Holzaufschluss // Zellstoff und Papier. – 1972. – Jg.21, H.1. – S. 3–8.
38. *Bogolitsyn K.* Thermodynamics of wood matrix state // Cellulose and cellulose derivatives: Physico-chemical aspects and industrial applications. – Woodhead. Pub. Ltd, 1995. – P.499–506.
39. *Dahlmann G., Schroeter M.C.* Solvent pulping – the no-odor approach to chemical pulping // Междунар. симп. PapFor-92: Тез. докл. – С. 297–315.
40. Degradation of pulp-mill effluent by oxygen and $\text{Na}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$, a multi-purpose delignification and wet air oxidation catalyst / D.M. Sonnen, R.S. Reiner, R.H. Atalla, I.A. Weinstock // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – N 36. – P. 4134–4142.
41. *Deineko I.P., Kolpatchnikov R.L., Deineko I.V.* Influence of metal ions on oxysolvolytic of wood // Proceedings of 6th EWLP. – France, 2000. – P. 287–289.
42. *Deineko I.P., Kolpatchnikov R.L., Deineko I.V.* Influence of cupric ions on oxysolvolytic of wood // Proceedings of 11th ISWPC. – Nice, France, 2001. – Vol. II. – P. 309–311.
43. Evaluation of redox reactivity of lignin / A.M. Aizenshtadt, M.V. Bogdanov, K.G. Bogolitsyn, D.S. Kosyakov // Abstr. EWLP-2000. – France, 2000. – P. 667–668.
44. *Evtuguin D.V., Pascoal Neto C.* New polyoxometalate promoted method of oxygen delignification. – Holzforschung, 1997. – Vol. 51, N 4. – P. 338–342.
45. *Gaspar A., Evtuguin D.V., Pascoal Neto C.* New highly selective oxygen delignification of kraft pulp promoted by Mn-assisted polyoxometalates // Proceedings of 11th ISWPC. – Nice, France, 2001. – Vol. II. – P. 227–230.

46. *Gaspar A., Evtuguin D.V., Pascoal Neto C.* Pulp bleaching catalysed by polyoxometalates - first pilot scale experience // Proceedings of 7th EWLP. – Turku, Finland, 2002. – P. 103–106.
47. *Glassel C., Samuelson O., Wennergren B.* Oxygen-alkali cooking of wood meal. Pt.10. Influence of copper and manganese compounds // Svensk papperstidn. –1977. – A. 80, N 6. – S. 171–172.
48. *Gorbova N.S., Kosyakov D.S., Bogolitsyn K.G.* The protolitic properties of lignin model compounds in mixed solvent DMSO-water // Abstr. EWLP-2000. – France, 2000. – P. 339–342.
49. *Gur'ev A.Yu., Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E.* Study of thermodynamic miscibility of a lignin-hemicellulose system by water vapour static sorption method // Wood Chemistry. – 1993. – N 4. – P. 3-5.
50. *Gur'ev A.Yu., Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E.* Thermodynamic miscibility in lignin-cellulose and hemicellulose-cellulose system // Wood Chemistry. – 1994. – N 1. – P. 6–7.
51. *Holton H.H., Chapman F.L.* Kraft pulping with anthraquinone // TAPPI. – 1977. – Vol. 60, N 11. – P. 121–125
52. *Jorma S.* Chemical pulping based on formic acid: summary of milox research // Pap. Ja Puu. – 1996. – Vol. 78, N 3. – P. 92–95.
53. *Kirk T. K., Higuchi T., Chang H.M.* Lignin biodegradation: microbiology, chemistry and potential application.- Baca Ration, 1980. – Vol. 1. – P. 241.
54. *Landucci L., Sanyer N.* Influence of metal and iodide ions in oxygen pulping of loblolly pine // TAPPI. – 1974. – Vol. 57, N 10. – P. 97–100.
55. *Landucci L., Sanyer N.* Influence of transition metals in oxgen pulping // TAPPI. – 1975. – Vol. 58, N 2. – P. 60–63.
56. *Nomura J., Nakamura M.* Studies on quinone additive cooking // Japan TAPPI. – Pt.1. – 1978. – Vol. 32, N 12. – P. 45-52; Pt.2. – 1979. – Vol. 33, N 2. – P. 37–40.
57. *Pal D., Samuelson O.* Oxygen-alkali cooking of wood meal. Pt.8. Influence of precooking and manganese addition on the cooking of spruce // Svensk papperstidn. – 1976. – A. 79, N 10. – S. 311–315.
58. *Patt R., Odermatt J., Kühne L.* Catalysed peroxide bleaching // Proceedings of 6th EWLP. – France, 2000. – P. 73–76.
59. Progress in the development and optimization of polyoxometalate delignification systems / R.H. Atalla, I.A. Weinstock, J.S. Bond и др. // Proceedings of 7th EWLP. – Turku, Finland, 2002. – P. 381–384.
60. Thermodynamically stable, self-buffering polyoxometalate delignification systems / R.S. Reiner, I.A. Weinstock, R.H. Atalla и др. // Proceedings of 11th ISWPC. – Nice, France. – 2001. – Vol. II. – P. 349–352.
61. *Weinstock I.A., Atalla R.H., Hill C.L.* Highly selective oxidative delignification of kraft pulp by soluble polyoxometalate salts and oxygen // Proceedings of 3rd EWLP. – Stockholm, Sweden. – 1994. – P. 93–96.
62. *Weinstock I.A., Hill C.L., Minor J.L.* Oxidative delignification and bleaching of lignocellulose materials by vanadium substituted polyoxometalates // Proceedings of 2nd. – Grenoble, France. – 1992. – P. 33–34.

Архангельский государственный
технический университет

Поступила 28.10.02

K.G. Bogolitsyn, N.R. Popova, T.E. Skrebets, A.E. Kosheleva

**Wood Delignification Catalyzed by Compounds
of Variable Valence Metals**

Analytical review of works over last 10–15 years carried out in using catalysis by metals of variable valency in delignification in pulp cooking and bleaching.
