

## Puu-19.150 Chemistry of Pulping and Bleaching

### Exam 2.10.2007

1. In kraft pulping of eucalyptus wood lignin is mainly degraded through (i)  $S_N2$  reactions at non-phenolic lignin structures, O-acetyl-4-O-methylglucuronoxylan undergoes (ii) peeling reaction, (iii) deacetylation and (iv) degradation of the uronic acid groups and cellulose is (v) depolymerized. Rank these reactions in order of decreasing reaction rate. Justify your ranking with practical observations on the pulping process.

Eukalyptuspuun sulfaattikeitossa ligniini hajoaa pääasiassa (i) ei-fenolisten rakenteiden reagoidessa  $S_N2$ -mekanismilla, O-asetyyli-4-O-metyyliglukuronoksyylaani reagoi (ii) päätepilkkoutumalla, (iii) deasetyloitumalla ja (iv) uronihapporyhmien lohkeamisen kautta ja selluloosa (v) depolymeroituu. Järjestä reaktiot alenevan reaktionopeuden mukaan. Perustele järjestys havainnoilla käytännön selluprosessista.

2. Which one is a stronger nucleophile, hydroxyl ( $HO^-$ ) or hydrogen sulphide ( $HS^-$ ) ion? How this difference in reactivity is observed in (i) degradation of  $\beta$ -aryl ether bonds and (ii) demethylation of lignin? Is the difference in reactivity seen in  $\Delta S$  or  $\Delta H$  of the transition state equation?

Kumpi on voimakkaampi nukleofiili, hydroksyyli- ( $HO^-$ ) vai vetysulfidi-ioni ( $HS^-$ )? Miten reaktiivisuusero näkyy ligniinin (i)  $\beta$ -aryylieetterisidosten katkeamisessa ja (ii) demetyloitumisessa? Nähdäänkö reaktiivisuusero siirtymätilayhtälön  $\Delta S$ - vai  $\Delta H$ -termissä?

3. Compare the kinetics of hydrolysis of hexenuronic acid groups and cellulose with each other in the acidic pH region (pH 0-7) using kinetic rate equations and their graphical illustrations ( $\log k$  vs. pH). Using the graphs indicate at which pH the removal of hexenuronic acid is most selective.

Vertaile keskenään heksenuronihapporyhmien ja selluloosan hydrolyysiä happamalla pH-alueella (pH 0-7) käyttäen kineettisiä nopeusyhtälöitä ja niiden pohjalta piirtämäsi graafista kuvaajaa ( $\log k$  vs. pH). Osoita tätä kuvaajaa käyttäen millä pH-arvolla/alueella heksenuronihapon poistuminen on selektiivisintä.

4. As radicals both oxygen ( $O_2$ ) and chlorine dioxide ( $ClO_2$ ) react primarily with phenolic hydroxyl groups of residual lignin. In reality, there are many differences if a pulp is delignified or bleached with oxygen instead of chlorine dioxide. These differences are seen e.g. in (i) reaction rate, (ii) extent of delignification and (iii) its selectivity. What are the reasons for each of these differences?

Radikaaleina sekä happi ( $O_2$ ) että klooridioksidi ( $ClO_2$ ) reagoivat ensisijaisesti jäännösligniinin fenolisten rakenteiden kanssa. Todellisuudessa nähdään moni eroja, jos massa delignifioidaan tai valkaistaan hapella klooridioksidin sijasta. Erot näkyvät mm. (i) reaktionopeudessa, (ii) delignifioitumisasteessa ja (iii) delignifioitumisen selektiivisyydessä. Mistä erot johtuvat kussakin tapauksessa?

5. Although kraft pulps can be bleached with oxygen chemicals only, ECF bleaching is still mainly used by the pulping industry. What chemistry related (originating from the nature of the bleaching chemicals) problems a mill could encounter if a eucalyptus pulp would hypothetically and alternatively be bleached by the following

sequences: (i) O-Q-P-P, (ii) O-Z-Q-P or (iii) O-Q-Paa-P? Abbreviations for the stages are: O=oxygen, Q=chelation, P=alkaline peroxide, Z=ozone, Paa=peracetic acid.

Vaikka sulfaattisellu voidaankin valkaista pelkästään happikemikaaleja käyttäen, selluteollisuus käyttää edelleen pääasiassa ECF-valkaisua. Mitä valkaisukemikaalien luonteesta johtuvia ongelmia eukalyptusmassaa tuottava tehdas saattaisi kohdata, jos se käyttäisi hypoteettisesti ja vaihtoehtoisesti seuraavia valkaisusekvenssejä: (i) O-Q-P-P, (ii) O-Z-Q-P tai (iii) O-Q-Paa-P? Valkaisuvaiheiden lyhenteet ovat: O=happi, Q=kelatointi, P=alkalinen peroksidi, Z=otsoni, Paa=peretikkahappo.