



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 05.02.79 (21) 2720779/29-12

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 151280. Бюллетень № 46

Дата опубликования описания 181280

(11) 787518

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

D 21 C 3/00

(53) УДК 676.1.02  
(088.8)

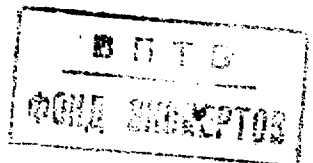
(72) Авторы  
изобретения

А.Д. Алексеев, И.И. Савина, Ю.Н. Жидков, А.С. Воложинская,  
М.В. Латош и В.М. Резников

(71) Заявитель

Белорусский технологический институт им. С.М. Кирова

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ



Изобретение относится к способу получения целлюлозы, предназначенной для производства различных видов бумаги и картонов.

При натронном, сульфатном и сульфитном способах варки древесины на целлюлозу применяются, как правило, сернистые соединения, выделяющие дурнопахнущие вещества, которые отравляют атмосферу и загрязняют промышленные стоки.

Известен способ получения целлюлозы (без сернистых соединений), заключающийся в том, что исходное целлюлозосодержащее растительное сырье, например древесную щепу, варят 3-4 ч при 50-80°C с перуксусной кислотой при гидромодуле 1:5, затем варочный раствор удаляют, добавляют щелочь и щепу вновь варят при 90-95°C в течение 2 ч при гидромодуле 1:6 [1].

Недостатками этого способа является повышенный расход реагентов, а также взрывоопасность надкислоты, что усложняет технологический процесс.

Наиболее близок к предлагаемому способ окислительной делигнификации растительного сырья путем обработки его перекисью водорода, осуществляемой в присутствии катализатора — не-

органической кислоты или ее соли, координирующим атомом которой является металл переменной валентности, преимущественно W, Mo, V, Cr, Ti, Nb [2].

К недостаткам этого способа относятся сравнительно высокий расход перекиси водорода на делигнификацию и необходимость проведения ее в аппаратуре, футерованной специальными материалами, не содержащими катализаторов разложения перекиси водорода.

Цель изобретения — повышение эффективности процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения целлюлозы путем обработки древесной щепы перекисью водорода с использованием катализатора — молибдата аммония или вольфрамовой кислоты и последующего удаления отработанных реагентов, обработку древесной щепы осуществляют в присутствии стабилизатора перекиси водорода — двухлористого олова и ди-натрийфосфата или гидрофосфата натрия, а после удаления отработанных реагентов проводят натронную варку при 160-175°C и гидромодуле от 1:4 до 1:5.

Древесную щепу помещают в варочный аппарат, изготовленный из нержавеющей

стали, заливают водой, содержащей 0,05-0,10% катализатора, нагревают до 110-120°C и вводят 0,25-15% перекиси водорода от веса абсолютно сухой древесины. Варку проводят при гидромодуле 1:5 и 100-130°C в течение 0,5-2,5 ч. После окисления отработанный раствор сливают, в варочный аппарат закачивают белый щелок с расходом 20-25% NaOH до гидромодуля 1:5, повышают температуру варочного раствора до 160-175°C и выдерживают в течение 0,5-1,5 ч.

Использование катализатора (молибдата аммония или вольфрамовой кислоты) интенсифицирует электрофильное окисление лигнина перекисью водорода в кислой среде, что позволяет растворить окисленный лигнин при последующей щелочной варке. Применение стабилизатора замедляет разложение перекиси по радикально-цепному механизму, что снижает окислительную деструкцию углеводов и позволяет вести варку в котлах из нержавеющей стали.

**Пример 1.** В автоклав из нержавеющей стали помещают березовую щепу производственной рубки и заливают ее водным раствором молибденовокислого аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  до гидромодуля 1:4. Расход катализатора — 0,1% от веса абсолютно сухой древесины. Автоклав нагревают в течение 40 мин до 120°C и пропитывают щепу при слабой сдувке 15 мин. Затем порциями через 20-40 мин с расходом 15% в автоклав вводят перекись водорода. При этом общее время окислительной варки щепы при 110-120°C составляет 2 ч. С выходом 89% получается неразбиваемая на волокна щепы.

**Пример 2.** Способ осуществляют аналогично примеру 1. После окислительной варки отработанный раствор сливают, а в автоклав вводят 25% гидроокиси натрия при гидромодуле 1:5. В течение 20-25 мин содержимое автоклава нагревают до 165°C и выдерживают 1 ч. После этого щелок сливают, целлюлозу охлаждают, промывают и сортируют, получается целлюлоза с выходом 39%.

Двухступенчатая перекисно-щелочная варка позволяет получить целлюлозу, близкую по физико-механическим показателям сульфатной целлюлозе, не требует значительного расхода перекиси водорода, часть которой теряется, разлагаясь при температуре окислительной варки. Без последующей щелочной обработки получить целлюлозу из щепы при расходе  $\text{H}_2\text{O}_2$  на окисление в количестве 15% от древесины и 0,1% катализатора невозможно.

**Пример 3.** Процесс осуществляют аналогично примеру 2. Пропитку щепы проводят водным раствором при модуле 1:4, содержащим 0,1% молибдата аммония, 0,013% двухлористого олова и 0,1% динатрийфосфата в расчете на

абсолютно сухую древесину. Затем порциями в течение 1,5 ч вводят 7,5% перекиси водорода и 0,013% двухлористого олова. Окислительную варку ведут 2 ч при 120°C. После этого окислительный раствор сливают, в автоклав вводят 23% гидроокиси натрия при гидромодуле 1:5, температуру повышают до 160-170°C и выдерживают в течение 75 мин. При этом получают целлюлозу с выходом 46%.

Варка с таким же расходом перекиси водорода, но без применения стабилизаторов её разложения, приводит к почти полному непровару щепы.

Таким образом, добавка стабилизатора позволяет получить целлюлозу при вдвое меньшем расходе перекиси водорода.

Для подтверждения положительного эффекта действия катализатора и перекиси водорода проведены холостые опыты.

**Пример 4.** Условия те же, что и в примере 3, но окислительную обработку проводят без катализатора. В результате получена сортированная целлюлоза с выходом 16%, выход непровара 41%.

**Пример 5.** Условия те же, что и в примере 3, но первая ступень обработки осуществляется водным раствором, не содержащим ни перекиси водорода, ни катализатора. Получают сплошной непровар с выходом 61%.

Таким образом, только натронной варкой в указанных условиях получить целлюлозу нельзя, а окислительная обработка без катализатора приводит к низкому выходу целлюлозы.

**Пример 6.** Варка проведена с древесиной ели. Еловую щепу производственной рубки пропитывают 20 мин при 120°C и гидромодуле 1:5 раствором, содержащим 0,15% молибдата аммония, 0,1% динатрийфосфата и 0,013% двухлористого олова в расчете на абсолютно сухую древесину. После этого порциями в течение 1,5 ч вводят 13% перекиси водорода и 0,012% двухлористого олова. Окислительную обработку щепы проводят в течение 2,5 ч при 110-120°C, затем раствор сливают, а в автоклав вводят 24% гидроокиси натрия при гидромодуле 1:5. Температуру повышают до 170°C и выдерживают в течение 1,5 ч. Получается целлюлоза с выходом 40,2% (непровара 0,65%).

**Пример 7.** В автоклав помещают березовую щепу производственной рубки и заливают ее до гидромодуля 1:5 водным раствором, содержащим 0,25% от абсолютно сухой древесины перекиси водорода, 0,05% катализатора — вольфрамовой кислоты, 0,012% двухлористого олова и 0,1% дигидрофосфата натрия. Содержимое автоклава нагревают в течение 30 мин до 120°C и выдерживают 15-20 мин до исчезновения перекиси.

Далее отработанный раствор сливают и проводят щелочную варку аналогично примеру 3. Получается целлюлоза с выходом 51,8%.

**П р и м е р 8.** Варка проведена с древесиной ели. Еловую щепу производственной рубки заливают до гидромодуля 1:5 водным раствором, содержащим 2,0% от абсолютно сухой древесины перекиси водорода, 0,1% вольфрамовой кислоты, 0,012% хлорида олова и 0,1% дигидрофосфата натрия. Авто-

клав нагревают в течение 30 мин до 120°C и выдерживают 55-60 мин до исчезновения перекиси. Затем отработанный раствор сливают и проводят щелочную варку, как и в примере 6. Получается целлюлоза с выходом 50,7% (непривара 1,3%).

Физико-химические и физико-механические характеристики целлюлоз перекисно-щелочных варок по примерам 2, 3, 6-8 представлены в таблице.

Показатели полуфабриката	Целлюлозы, полученные варкой				
	берёзовой щепы			еловой щепы	
	2	3	7	6	8
Выход целлюлозы, % от абсолютно сухой древесины	39	46	51,8	40,2	50,7
Жесткость, п.е.	56	78	71	93	95
Степень полимеризации	1150	1450	1700	1260	-
Разрывная длина, км	10,0	7,10	9,4	10,4	8,0
Сопротивление излому, число двойных перегибов	2000	2700	1470	3300	2240
Сопротивление раздира-нию, Н	0,48	0,88	1,20	1,16	1,27
Сопротивление продавливанию, кПа	240	370	400	460	340

Таким образом, применение вольфрамовой кислоты позволяет получить целлюлозу с более высоким выходом при значительно меньшем расходе перекиси водорода по сравнению с варками, где в качестве катализатора используется молибдат аммония.

Использование предлагаемого способа варки целлюлозы обеспечивает снижение расхода перекиси водорода при сохранении высокой степени делигнификации, возможность варки технологической щепы, технологичность применяемых компонентов и способа получения волокнистого полуфабриката.

Кроме того, использование предлагаемого изобретения полностью ликвидирует образование вредных серусодержащих веществ при варке древесины, что в значительной степени облегчает очистку сточных вод и газовых выбросов целлюлозного производства.

Формула изобретения

Способ получения целлюлозы путем обработки древесной щепы при повыше-

ной температуре перекисью водорода с использованием катализатора — молибдата аммония или вольфрамовой кислоты и последующего удаления отработанных реагентов, отличающийся тем, что, с целью повышения эффективности процесса, обработку древесной щепы осуществляют в присутствии стабилизатора перекиси водорода — двухлористого олова и динатрий-фосфата или гидрофосфата натрия, а после удаления отработанных реагентов проводят натронную варку при температуре 160-175°C и гидромодуле от 1:4 до 1:5.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 368364, кл. D 21 C 3/04, 1973.

2. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2471163/29-12, кл. D 21 C 3/02, 1977 (прототип).