

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(18)



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

260308
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
D 21 C 3/04

(22) Prihlásené 21 10 86
(21) [PV 7598-86.W]

(40) Zverejnené 16 05 88

(45) Vydané 15 04 89

(75)

Autor vynálezu

JONIAK DUŠAN prom. chem. CSc., KOŠÍKOVÁ BOŽENA ing. CSc.,
FIŠEROVÁ MÁRIA ing. CSc., BRATISLAVA

(54) **Spôsob delignifikácie lignocelulózových materiálov v procese neutrálneho sulfitového varenia**

1

2

Účelom spôsobu delignifikácie lignocelulózových materiálov v procese neutrálneho sulfitového varenia je zvýšenie výťažku buničiny a urýchlenie varného procesu. Uvedeného účelu sa dosiahne tak, že k varnému roztoku sa pridá 1 až 3 hmot. %, vztiahnuté na lignocelulózový materiál, oxidovateľného lignínu. Spôsob delignifikácie lignocelulózových materiálov v procese neutrálneho sulfitového varenia má použitie v celulózpapierenskom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu delignifikácie lignocelulózových materiálov v procese neutrálneho sulfítového varenia.

Neutrálny sulfitový spôsob prípravy doteraz používaný na prípravu polobuničiny je nevýhodný pre nízku rýchlosť delignifikácie a vysoké varné teploty 170 až 175 °C. Táto technológia je vhodná hlavne pre listnaté drevo a poskytuje buničinu s vysokým obsahom hemicelulóz [G. Gellerstedt: Svensk Pap. Tidn. 79, 179 (1976)]. Použitie antrachinónu a jeho derivátov ako prostriedku na stabilizáciu polysacharidov v alkalickú sulfonáciu umožnilo nové modifikácie v neutrálnom a alkalickom sulfitovom varení. Použitím týchto prostriedkov v podmienkach alkalickú sulfonáciu sa zvýšila rýchlosť delignifikácie a umožnilo sa týmto spôsobom delignifikovať aj ihličnaté dreviny [D. W. Cameron, A. Farrington, P. F. Nelson, W. D. Raverty, E. L. Samuel, N. Vanderhoek: *Apita* 35, 4, 307 (1981); J. Kettunen, N. E. Virkola, I. Yrjälä: *Peperi ja Puu* 11, 686 (1979); O. V. Ingruber, M. Stradal, J. A. Bisted: *Pulp and Pap. Can.* 8, 12, T 342 (1982); C. H. Hay, R. S. Fairchild, D. F. Manchester: *J. of Pulp and Paper Sc.* 10, 5, 135 (1984)]. Prídavok antrachinónu a jeho derivátov k varným lúhom poskytujúcim vysokovýťažkové buničiny v množstve 0,05 až 0,1 hmot. % na hmotu dreva urýchľuje rovnomerné mäknutie štiepok, čím sa ušetrí energia na defibráciu [Y. Nomura: *apan Tappi* 34, 50 (1980)]. Nevýhodou týchto spôsobov s použitím antrachinónu a jeho derivátov je vysoká cena antrachinónových zlúčenín a problémy s regeneráciou.

Podstata delignifikácie lignocelulózových materiálov v procese neutrálneho sulfítového varenia spočíva v tom, že k varnému roztoku sa pridá 1 až 3 hmot. %, vztiahnuté na lignocelulózový materiál, oxidovaného lignínu.

Výhodou navrhovaného postupu je, že sa znižuje doba delignifikácie potrebná na dosiahnutie odstránenia rovnakého množstva lignínu bez použitia oxidovaného lignínu. Okrem urýchlenia delignifikácie dosiahne sa tiež stabilizácia polysacharidov, čo sa prejavuje zvýšením výťažku o 1 až 2,2 hmot. percenta. Technologická príprava oxidovaných lignínov ako aditívnych zlúčenín je jednoduchá, nenáročná na chemikálie a zariadenie. Ďalšou výhodou je, že prídavok oxidovaných lignínov zvýši kalorickú hodnotu výluhu pri jeho využití na tepelnú energiu.

Oxidovaný lignín použitý v príkladoch 2 a 3 sa pripraví známym spôsobom [P. T. Perumal, M. V. Bhatt: *Tetrahedron Letters* 33, 3099 (1979)]:

Príklad 1

K vysušenému a rozomletému odpadnému priemyselnému kondenzátu vznikajúcemu

pri predhydrolyze bukového dreva v procese výroby sulfátovej buničiny (10 g, zloženie: 98 hmot. % sušiny; 12,52 hmot. % metoxylových skupín; 56,98 hmot. % uhlíka; 5,38 hmot. % vodíka) sa pridá 100 ml 30 obj. % kyseliny sírovej. Za stáleho miešania sa k reakčnej zmesi pridáva postupne v priebehu 3 hodín 100 ml 30 hmot. % peroxidu vodíka a teplota sa udržiava do 50 stupňov Celzia. Potom sa zmes nechá počas 24 hodín pri teplote 20 °C. Pevný podiel sa odfiltruje na sklenenej frite, premyje destilovanou vodou na pH 7 a vysuší pri teplote 105 °C. Výťažok je 6,5 g oxidovaného lignínu, zloženie: 51,79 hmot. % uhlíka; 4,45 hmot. % vodíka; 8,90 hmot. % metoxylových skupín. Obsah chinónových štruktúr vyjadrený z infračervených spektier ako pomer absorbiencie pri 1660 a 1720 cm^{-1} k absorbienci pri 1515 cm^{-1} je 1,20 a 1,64 [H. L. Hergert: *Infrared spectra* v K. V. Sarkanen, C. H. Ludwig: *Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reaction*, Ed. Wiley-Interscience, New York-London-Toronto 267 (1972)].

Príklad 2

Bukové štiepky (100 g) sa zahrievajú v 750 ml autokláve s varným roztokom (300 mililitrov) obsahujúcim siričitan sodný (59,4 gramu. l^{-1}), uhličitan sodný (20 g. l^{-1}) a 1,0 hmot. % oxidovaného lignínu pri maximálnej teplote 170 °C počas 30 minút. Buničina sa získa vo výťažku 80,9 hmot. % s obsahom lignínu 14,3 hmot. %.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 2 s tým rozdielom, že sa bukové štiepky zahrievajú počas 60 minút v prítomnosti 3,0 hmot. % oxidovaného lignínu. Buničina sa získa vo výťažku 80,0 hmot. % s obsahom lignínu 13,0 hmot. %.

Pre porovnanie katalytického účinku oxidovaných lignínov s doteraz používaným spôsobom prípravy neutrálnosulfitovej polobuničiny uvádzame nasledovné príklady:

Príklad 4

Bukové štiepky (100 g) sa zahrievajú v 750 ml autokláve s varným roztokom (300 mililitrov) obsahujúcim siričitan sodný (59,4 gramu. l^{-1}) a uhličitan sodný (20 g. l^{-1}) pri maximálnej teplote 170 °C počas 30 minút. Buničina sa získa vo výťažku 79,8 hmot. percenta s obsahom lignínu 15,6 hmot. %.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 4 s tým rozdielom, že sa bukové štiepky zahrievajú počas 60 minút. Buničina sa získa vo výťažku

77,8 hmot. % s obsahom lignínu 15,4 hmot. percenta.



Vynález môže nájsť použitie v celulózo-papierenskom priemysle pri výrobe polobuničín.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob delignifikácie lignocelulózových materiálov v procese neutrálneho sulfitového varenia, vyznačujúci sa tým, že k var-

nému roztoku sa pridá 1 až 3 hmot. %, vztiahnuté na lignocelulózový materiál, oxidovaného lignínu.