



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103898782 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 03

(21) 申请号 201210576355. 6

(22) 申请日 2012. 12. 25

(73) 专利权人 济南圣泉集团股份有限公司

地址 250204 山东省济南市章丘市刁镇工业
经济开发区

(72) 发明人 唐一林 江成真 高绍丰 刘洁
孙智华

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理
有限公司 11250

代理人 刘守宪

(51) Int. Cl.

D21C 3/04(2006. 01)

D21C 9/16(2006. 01)

审查员 崔晖

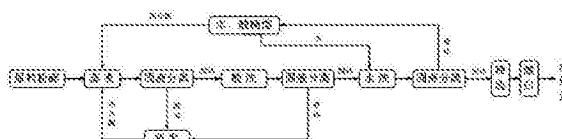
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种从生物质原料中提取纤维素的工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种纤维素提取工艺,具体地说是一种,在过氧化氢的催化作用下,利用有机酸从生物质原料中提取纤维素的工艺。本发明所述的方法是在过氧化氢的催化作用下,通过浓度为70-95wt%的甲酸和乙酸的形成的有机酸蒸煮生物质原料,提取并筛选得到细浆纤维素,再进一步漂白得到所需的纤维素,其中所述纤维素为溶解浆或工业纤维素。采用本发明的方法得到的纤维素其 α -纤维素含量大于90wt%,且整个工艺路线简单、能耗较低。



1. 一种从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在於,包括如下步骤:

(1) 将生物质原料粉碎后,在过氧化氢的催化作用下,使用由甲酸和乙酸组成的有机酸液对所述原料进行蒸煮,控制蒸煮温度 120-155℃,固液质量比为 1:5-1:15,反应时间 10-60min,并将得到的反应液进行第一次固液分离;

所述有机酸液中,总酸浓度为 70-95wt%,所述乙酸与甲酸的质量比为 1:1-1:19,余量为水;

过氧化氢占生物质原料的 1-8wt%;

(2) 收集所述第一次固液分离得到的固体,在过氧化氢的催化作用下,使用由甲酸、乙酸组成的混合酸液对所述固体进行酸洗,控制酸洗温度 30-100℃,固液质量比为 1:4-1:20,并将得到的反应液进行第二次固液分离;

所述混合酸液中,总酸浓度为 70-95wt%,所述乙酸与甲酸的质量比为 1:1-1:19,余量为水;

过氧化氢占生物质原料的 1-8wt%;

(3) 收集所述第二次固液分离得到的固体,并进行水洗,控制水洗温度为 25-90℃,浆浓度为 1-10wt%,并将得到的水洗浆进行第三次固液分离;

(4) 收集所述第三次固液分离得到的固体并筛选得到所需的细浆纤维素、经漂白后得到纤维素;

其中,所述漂白包括如下步骤:

碱处理,所述碱用量占所述细浆纤维素的 1-10wt%,温度为 50-100℃,抽提时间 0.5-4h,浆浓 5-15wt%;

整合剂预处理,所述整合剂的用量占所述细浆纤维素的 0.1-3wt%,pH 值控制在 2-4 之间,温度 50-80℃,时间 0.5-4h,浆浓 3-5wt%;

碱性过氧化氢漂白,过氧化氢的用量占所述细浆纤维素的 1-10wt%,pH 值控制在 10-12 之间,温度 70-120℃,漂白时间 1-6h,浆浓 5-15wt%;和

酸处理,所述酸的用量占所述细浆纤维素的 1-6wt%,pH 值控制在 2-4 之间,温度 30-55℃,时间 0.5-2h,浆浓 3-6wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在於:

所述碱处理的步骤中,所述碱用量占所述细浆纤维素的 2-5wt%,温度为 70-95℃,抽提时间 1-3h,浆浓 6-12wt%;

所述整合剂预处理的步骤中,所述整合剂的用量占所述细浆纤维素的 0.1-0.5wt%,温度 50-65℃,时间 0.5-2h;

所述碱性过氧化氢漂白的步骤中,过氧化氢的用量占所述细浆纤维素的 1-5wt%,温度 80-95℃,漂白时间 2-4h,浆浓 5-10wt%;和

所述酸处理的步骤中,温度 30-45℃,时间 0.5-1.5h。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在於:

所述从生物质原料中提取纤维素的工艺步骤还包括,收集所述第一次固液分离得到的液体和所述第二次固液分离得到的液体进行蒸发,得到甲酸和乙酸蒸汽冷凝后作为蒸煮液回用于所述步骤 (1)。

4. 根据权利要求 3 所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在於:

所述从生物质原料中提取纤维素的工艺步骤还包括,收集所述第三次固液分离得到的液体,进行水、酸精馏,得到的混合酸液作为蒸煮液回用于所述步骤(1),得到的水作用水洗用水回用于步骤(3)。

5. 根据权利要求4所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在于:
所述步骤(1)中,固液质量比为1:8-1:10,反应温度125-145℃,反应时间20-40min;
乙酸与甲酸的质量比为1:1-1:8,总酸浓度为75-95wt%,
过氧化氢的质量占生物质原料的3-6wt%。
6. 根据权利要求4或5所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在于:
所述步骤(2)中所述混合酸液与步骤(1)中所述有机酸液相同。
7. 根据权利要求6所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在于:
所述步骤(2)的酸洗温度为30-90℃,固液质量比为1:8-1:10。
8. 根据权利要求7所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在于:
所述步骤(3)的水洗温度为60-90℃,浆浓度为4-6wt%。
9. 根据权利要求7或8所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在于:
所述步骤(3)的水洗过程为逆流水洗过程。
10. 根据权利要求9所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在于:
所述纤维素为溶解浆和/或工业纤维素。

一种从生物质原料中提取纤维素的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纤维素提取工艺,具体地说是一种利用有机酸从生物质原料中提取纤维素的工艺。

背景技术

[0002] 生物质原料主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,其中,纤维素占 40% 左右,半纤维素占 25% 左右,木质素占 20% 左右,地球上每年由光合作用生成的生物质原料总量超过 2000 亿吨,因此生物质是地球上最丰富、最廉价的可再生资源。

[0003] 纤维素是植物细胞壁的主要成分。全世界用于纺织造纸的纤维素,每年达 800 万吨。此外,用分离纯化的纤维素做原料,可以制造人造丝,赛璐玢以及硝酸酯、醋酸酯等酯类衍生物和甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素钠等醚类衍生物,用于石油钻井、食品、陶瓷釉料、日化、合成洗涤、石墨制品、铅笔制造、电池、涂料、建筑建材、装饰、蚊香、烟草、造纸、橡胶、农业、胶粘剂、塑料、炸药、电工及科研器材等方面。

[0004] 由于社会的快速发展,人民生活水平不断提高,社会资源的消耗增长已远远大于资源的自然增长速度,不能满足社会持续发展的需要,特别是纺织业粘胶、纤维素醚以及硝化生产领域所用原材料资源已经匮乏。在现有化学溶解浆中,主要是棉短绒、针叶木、阔叶木为主要原料的棉木溶解浆,但由于棉花种植面积的逐年减少,棉短绒产量也逐年降低,而针、阔木等资源,也因生态、环保等因素,采伐量大幅减少;因此,研发制备溶解浆的新型原料及其生产技术,拓展纤维使用行业的原材料的选择范围,对社会的持续发展有着积极的意义。

[0005] 中国专利 CN1170031C 公开了一种用甲酸和乙酸的混合物作为蒸煮化学剂生产纸浆的方法。该专利在以甲酸蒸煮草本植物和阔叶树生产纸浆时,添加乙酸作为附加的蒸煮化学剂得到的纸浆,该方法主要用于制备纸浆,目的是最大限度的保留纤维素以及部分的半纤维素,其整个工艺设计均是以此为目的,因此该工艺对于以纤维素为提取产物的工艺而言并不适用。

发明内容

[0006] 为此,本发明所要解决的技术问题在于通过合理的参数设置提供一种从生物质原料中提取高纯度纤维素的工艺路线。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明所述的从生物质原料中提取纤维素的工艺,其特征在于,包括如下步骤:

[0008] (1) 将生物质原料粉碎后,在过氧化氢的催化作用下,使用由甲酸和乙酸组成的有机酸液对所述原料进行蒸煮,控制蒸煮温度 120-155℃,固液质量比为 1:5-1:15,反应时间 10-60min,并将得到的反应液进行第一次固液分离;所述有机酸液中,总酸浓为 70-95wt%,所述乙酸与甲酸的质量比为 1:1-1:19,余量为水;过氧化氢占生物质原料的 1-8wt%;

[0009] (2) 收集所述第一次固液分离得到的固体,在过氧化氢的催化作用下,使用由甲

酸、乙酸组成的混合酸液对所述固体进行酸洗,控制酸洗温度 30-100℃,固液质量比为 1:4-1:20,并将得到的反应液进行第二次固液分离;所述混合酸液中,总酸浓为 70-95wt%,所述乙酸与甲酸的质量比为 1:1-1:19,余量为水;过氧化氢占生物质原料的 1-8wt%;

[0010] (3)收集所述第二次固液分离得到的固体,并进行水洗,控制水洗温度为 25-90℃,浆浓为 1-10wt%,并将得到的水洗浆进行第三次固液分离;

[0011] (4)收集所述第三次固液分离得到的固体并筛选得到所需的细浆纤维素、经漂白后得到纤维素。

[0012] 在上述从生物质原料中提取纤维素的工艺,所述漂白包括如下步骤:

[0013] 碱处理,所述碱用量占所述细浆纤维素的 1-10wt%,温度为 50-100℃,抽提时间 0.5-4h,浆浓 5-15wt%;

[0014] 螯合剂预处理,所述螯合剂的用量占所述细浆纤维素的 0.1-3wt%,pH 值控制在 2-4 之间,温度 50-80℃,时间 0.5-4h,浆浓 3-5wt%;

[0015] 碱性过氧化氢漂白,过氧化氢的用量占所述细浆纤维素的 1-10wt%,pH 值控制在 10-12 之间,温度 70-120℃,漂白时间 1-6h,浆浓 5-15wt%;和

[0016] 酸处理,所述酸的用量占所述细浆纤维素的 1-6wt%,pH 值控制在 2-4 之间,温度 30-55℃,时间 0.5-2h,浆浓 3-6wt%。

[0017] 优选地,

[0018] 所述碱处理的步骤中,所述碱用量占所述细浆纤维素的 2-5wt%,温度为 70-95℃,抽提时间 1-3h,浆浓 6-12wt%;

[0019] 所述螯合剂预处理的步骤中,所述螯合剂的用量占所述细浆纤维素的 0.1-0.5wt%,温度 50-65℃,时间 0.5-2h;

[0020] 所述碱性过氧化氢漂白的步骤中,过氧化氢的用量占所述细浆纤维素的 1-5wt%,温度 80-95℃,漂白时间 2-4h,浆浓 5-10wt%;和

[0021] 所述酸处理的步骤中,温度 30-45℃,时间 0.5-1.5h。

[0022] 优选地,所述从生物质原料中提取纤维素的工艺步骤还包括,收集所述第一次固液分离得到的液体和所述第二次固液分离得到的液体进行蒸发,得到甲酸和乙酸蒸汽冷凝后作为蒸煮液回用于所述步骤(1)。

[0023] 优选地,所述从生物质原料中提取纤维素的工艺步骤还包括,收集所述第三次固液分离得到的液体,进行水、酸精馏,得到的混合酸液作为蒸煮液回用于所述步骤(1),得到的水作用水洗用水回用于步骤(3)。

[0024] 优选地,所述步骤(1)中,固液质量比为 1:8-1:10,反应温度 125-145℃,反应时间 20-40min;乙酸与甲酸的质量比为 1:1-1:8,总酸浓为 75-95wt%,过氧化氢的质量占生物质原料的 3-6wt%。

[0025] 优选地,所述步骤(2)中所述混合酸液与步骤(1)中所述有机酸液相同。

[0026] 优选地,所述步骤(2)的酸洗温度为 30-90℃,固液质量比为 1:8-1:10。

[0027] 优选地,所述步骤(3)的水洗温度为 60-90℃,浆浓为 4-6wt%。

[0028] 优选地,所述步骤(3)的水洗过程为逆流水洗过程。

[0029] 上述从生物质原料中提取纤维素的工艺,所述纤维素为溶解浆和/或工业纤维素。

[0030] 所述生物质原料可以是芦苇、豆秸秆、小麦秸秆、稻草、玉米秸秆、瓜子壳、竹片、瓜子杆等木类或草类原料中的一种或几种。

[0031] 本发明的上述技术方案相比现有技术具有以下优点：

[0032] 1、本发明通过设计合理的工艺参数，使得整个工艺路线不仅适用于木类原料，还适用于草类原料，得到的纤维素纯度高，其中 α -纤维素的含量在 92wt% 以上，最高达到 98wt%。

[0033] 2、本发明的蒸煮过程在密闭的反应容器中进行，由于甲酸、乙酸和过氧化氢的部分蒸发，使得容器中具有一定的压力，从而缩短了原料的蒸煮时间，减少了对纤维素的破坏。

[0034] 3、本发明所述的工艺选用甲酸、乙酸和过氧化氢共同蒸煮生物质原料，甲酸作为一种强有机酸，催化降解原料中的木质素，由于单独使用甲酸会破坏纤维素中的 α -纤维素，所以加入适量的乙酸不仅保护了 α -纤维素不被破坏，而且利用甲酸和乙酸形成的有机溶剂溶解木质素分子，还利用其酸性蒸煮其中的半纤维素，并以此将纤维素、半纤维素和木质素分离；过氧化氢的加入可形成过氧酸液的环境，加剧了木质素的降解和溶解，并防止纤维高聚物的水解断裂。

[0035] 4、本发明所述工艺中，在蒸煮和酸洗步骤均加入了过氧化氢，由于制浆过程中过氧化氢的加入最大限度的去除了木素质，并保护了碳水化合物不被破坏，从而后续漂白工艺，只需要简单地无氯漂白即可实现高白度的浆料。

[0036] 5、本发明采用特定的漂白工艺对经过筛选的浆料进行漂白处理，漂白工艺，该工艺首先适用性强，不仅适用于针叶木、阔叶木原浆，而且适用于芦苇、麦秆、棉杆、瓜子杆等草类原浆；其次该工艺实现了全无氯漂白，无污染；再次，该漂白工艺不仅提高了浆料白度，而且可使去除高灰分草浆中的灰分，彻底突破了以高灰分草类制备高纯度纤维素（如溶解浆）的技术瓶颈；最后，该工艺对纤维素破坏很小甚至无破坏，可制备高聚合度纤维素。

[0037] 6、第一次蒸煮得到纤维素后，甲酸、乙酸和过氧化氢对纤维素进行酸洗，一方面对前续蒸煮过程进行调整，另一方面将纤维素内部残余的少量木质素分解及溶出，进一步除去木质素，此外，采用与步骤（1）相同的有机酸液进行酸洗步骤，使得再生的甲酸和乙酸无需任何预处理调节即可直接用于工艺的循环。

[0038] 7、本发明所述的工艺将收集的第一次和第二次固液分离得到的液体直接进行蒸发，得到的甲酸、乙酸冷凝后作为蒸煮液，直接回流步骤（1）整个工艺路线简洁，由于甲酸和乙酸作为原料重新利用，对原料的蒸煮效率较高，相对于利用蒸煮后的蒸煮液循环的工艺而言，虽然省去了这一循环的步骤，但却实现了在相同的工艺时间内，对半纤维素和木质素的去除率更高。

附图说明

[0039] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解，下面根据本发明的具体实施例并结合附图，对本发明作进一步详细的说明，其中

[0040] 图 1 为本发明所述工艺的流程图中；

[0041] 图 2 为本发明实施例 3 中提取的纤维素的扫描电镜图；

[0042] 图 3 为本发明对比例 3 中提取的纤维素的扫描电镜图。

具体实施方式

[0043] 下面将通过具体实施例对本发明作进一步的描述。

[0044] 以下实施例中,除有特殊说明外,所用百分含量均表示质量百分含量,即“%”表示“wt%”;所述有机酸液中除了一定量的甲酸、乙酸外,余量为水,各步骤中所述总酸浓指甲酸和乙酸的总质量占所述有机酸液质量的百分数,各步骤中的固液质量比指该各步骤中固体的质量与加入的总液体的质量比,

[0045] 各步骤中所述的浆浓 = 本步骤中固体的质量 / 本步骤中固体与液体的质量和 $\times 100\%$

[0046] 各实施例中纤维素的产率 = 纤维素的质量 / 原料的质量 $\times 100\%$ 。

[0047] 各实施例中过氧化氢 H₂O₂ 以质量浓度为 27% 的过氧化氢水溶液的形式加入。例如经计算需要加入 2.7g 过氧化氢,则对应的应该是加入 10g (2.7 ÷ 0.27 = 10) 所述过氧化氢水溶液。

[0048] 高纯度纤维素 / 纸浆的白度测定方法参照 FZ/T 50010.7-1998, α -纤维素含量测定方法参照 FZ/T 50010.4-1998, 聚合度测定采用 Fz/T 50010.3-1998 方法, 灰分测定采用 FZ/T 50010.5-1998 方法, 吸碱值测定采用 FZ/T 50010.9-1998 方法。

[0049] 扫描电镜图所用的电镜型号为 EV018, 生产厂家德国 ZEISS 公司。

[0050] 实施例 1

[0051] 在本实施例中,首先将芦苇打碎,粉碎至粒径为 2cm~10cm。

[0052] 本实施例从所述芦苇中提取纤维素的工艺,包括如下步骤:

[0053] (1) 将芦苇粉碎预处理后,使用总酸浓为 70wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液对处理后的芦苇进行蒸煮,本实施例的有机酸液中乙酸与甲酸的质量比为 1:1,并在加入芦苇原料前加入占芦苇原料 3wt% 的过氧化氢(H₂O₂)作为催化剂,控制反应温度 125℃,反应 40min,固液质量比为 1:5,并将得到的反应液进行第一次固液分离;

[0054] (2) 将第一次固液分离得到的固体加入总酸浓为 70wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液进行酸洗涤,其中上述总酸浓为 70wt% 的有机酸液中加入了占芦苇原料 3wt% 的过氧化氢(H₂O₂)作为催化剂且乙酸与甲酸的质量比为 1:1,控制温度为 80℃,洗涤时间 1h,固液质量比为 1:4,并将反应液进行第二次固液分离;

[0055] (3) 收集第一次和第二次固液分离得到的液体,于 50℃,1KPa 下进行蒸发,直至蒸干,将得到的甲酸和乙酸蒸气冷凝回流至步骤(1)的反应釜中作为蒸煮液,用于步骤(1)的蒸煮;

[0056] (4) 收集第二次固液分离得到的固体,并进行水洗,控制水洗温度为 25℃,浆浓为 4wt%,并将得到的水洗浆进行第三次固液分离;

[0057] (5) 收集第三次固液分离得到的液体,进行水、酸精馏,得到的混合酸液回用于步骤(1)的反应釜中作为蒸煮液用于步骤(1)的蒸煮,得到的水回用于步骤(5)作用水洗用水;

[0058] (6) 收集第三次固液分离得到的固体,将得到的固体进行筛选得到所需的细浆纤维素,再经过漂白工艺得到纤维素;经测定采用本实施例的方法得到的纤维素其白度为 98%ISO, α -纤维素含量 96wt%,灰分 0.02wt%,聚合度 900,吸碱值 750,产率 43wt%。

[0059] 本实施例中所述漂白工艺包括以下步骤：

[0060] (1) 首先利用占所述细浆纤维素 2wt% 的氢氧化钠进行碱处理, 控制温度为 60℃, 抽提时间 0.5h, 浆浓 8wt%；

[0061] (2) 经碱处理后进行螯合剂预处理, 本实施例中螯合剂采用 EDTA, 其用量占所述细浆纤维素的 0.1wt%, pH 值控制在 2-4 之间, 温度 60℃, 时间 0.5h, 浆浓 5wt%；

[0062] (3) 经 EDTA 预处理后再进行碱性过氧化氢漂白, 过氧化氢的用量为所述细浆纤维素的 1wt%, 并控制浆浓 8wt%, 温度 70℃, 并利用氢氧化钠将 pH 值控制在 10-12 之间, 漂白时间 2h；

[0063] (4) 采用占所述细浆纤维素 1wt% 的硫酸进行酸处理, pH 值控制在 2-4 之间, 温度 50℃, 时间 1.5h, 浆浓 3wt%。

[0064] 实施例 2

[0065] 在本实施例中, 首先将稻草打碎, 粉碎至粒径为 3cm~5cm。

[0066] 本实施例从所述稻草中提取纤维素的工艺, 包括如下步骤：

[0067] (1) 将稻草粉碎预处理后, 使用总酸浓为 90wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液对处理后的稻草进行蒸煮, 本实施例的有机酸液中乙酸与甲酸的质量比为 1:8, 并在加入稻草原料前加入占稻草原料 4wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂, 控制反应温度 145℃, 反应 20min, 固液质量比为 1:8, 并将得到的反应液进行第一次固液分离；

[0068] (2) 将第一次固液分离得到的固体加入总酸浓为 90wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液进行酸洗涤, 其中上述总酸浓为 90wt% 的有机酸液中加入了占稻草原料 1wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂且乙酸与甲酸的质量比为 1:8, 控制温度为 30℃, 洗涤时间 0.5h, 固液质量比为 1:8, 并将反应液进行第二次固液分离；

[0069] (3) 收集第一次和第二次固液分离得到的液体, 于 80℃, 11kPa 下进行蒸发, 直至蒸干, 将得到的甲酸和乙酸蒸气冷凝回流至步骤(1)的反应釜中作为蒸煮液, 用于步骤(1)的蒸煮；

[0070] (4) 收集第二次固液分离得到的固体, 并进行水洗, 控制水洗温度为 40℃, 水洗浆浓为 5wt%, 并将得到的水洗浆进行第三次固液分离；

[0071] (5) 收集第三次固液分离得到的液体, 进行水、酸精馏, 得到的混合酸液回用于步骤(1)的反应釜中作为蒸煮液用于步骤(1)的蒸煮, 得到的水回用于步骤(5)作用水洗用水；

[0072] (6) 收集第三次固液分离得到的固体并进行筛选得到所需的细浆纤维素、再经过漂白工艺得到纤维素；经测定采用本实施例的方法得到的纤维素其白度为 96%ISO, α -纤维素含量 95%, 灰分 0.04%, 聚合度 900, 吸碱值 700, 产率 31%。

[0073] 本实施例中所述漂白工艺包括以下步骤：

[0074] (1) 首先将所述细浆纤维素利用占其质量 5wt% 的氢氧化钾进行碱处理, 控制温度为 70℃, 抽提时间 1h, 浆浓 10wt%；

[0075] (2) 经碱处理后进行螯合剂预处理, 本实施例中螯合剂采用 DTPA(基三胺五乙酸), 其用量占所述细浆纤维素的 0.3wt%, pH 值控制在 2-4 之间, 温度 65℃, 时间 1h, 浆浓 4wt%；

[0076] (3) 经 DTPA 预处理后再进行碱性过氧化氢漂白, 过氧化氢的用量为所述细浆纤维素的 3wt%, 采用氢氧化钠调节 pH 值在 10-12 之间, 温度 110℃, 漂白时间 3h, 浆浓 6wt%；

[0077] (4)酸处理,本步骤中采用的酸为占所述细浆纤维素 2wt% 的盐酸,pH 值控制在 2-4 之间,温度 55℃,时间 1h,浆浓 4wt%。

[0078] 实施例 3

[0079] 在本实施例中,首先将竹片打碎,粉碎至长度为 2~10cm,厚 2mm 的薄片。

[0080] 本实施例从所述竹片中提取纤维素的工艺,包括如下步骤:

[0081] (1) 将竹片粉碎预处理后,使用总酸浓为 95wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液对处理后的竹片进行蒸煮,本实施例的有机酸液中乙酸与甲酸的质量比为 1:6,并在加入竹片原料前加入占竹片原料 6wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂,控制反应温度 135℃,反应 60min,固液质量比为 1:6,并将得到的反应液进行第一次固液分离;

[0082] (2) 将第一次固液分离得到的固体加入总酸浓为 95wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液进行酸洗涤,其中上述总酸浓为 95wt% 的有机酸液中加入了占竹片原料 6wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂且乙酸与甲酸的质量比为 1:6,控制温度为 100℃,洗涤时间 1h,固液质量比为 1:10,并将反应液进行第二次固液分离;

[0083] (3) 收集第一次和第二次固液分离得到的液体,于 110℃,21KPa 下进行低温减压蒸发,直至蒸干,将得到的甲酸和乙酸蒸气冷凝回流至步骤(1) 的反应釜中作为蒸煮液,用于步骤(1) 的蒸煮;

[0084] (4) 收集第二次固液分离得到的固体,并进行水洗,控制水洗温度为 60℃,浆浓为 1wt%,并将得到的水洗浆进行第三次固液分离;

[0085] (5) 收集第三次固液分离得到的液体,进行水、酸精馏,得到的混合酸液回用于步骤(1) 的反应釜中作为蒸煮液用于步骤(1) 的蒸煮,得到的水回用于步骤(5) 作用水洗用水;

[0086] (6) 收集第三次固液分离得到的固体并进行筛选得到所需的细浆纤维素,再将所述细浆纤维素漂白得到纤维素,其形态如图 2 所示,竹纤维形态较好,表明本实施例所述工艺对纤维素的破坏性较小;经测定采用本实施例的方法得到的纤维素其白度为 97%ISO, α -纤维素含量 93wt%,灰分 0.04wt%,聚合度 800,吸碱值 700,产率 43wt%。

[0087] 本实施例中所述漂白包括以下步骤:

[0088] (1) 将经过筛选得到的细浆纤维素首先利用占其质量 8wt% 的氢氧化钾进行碱处理,控制温度为 95℃,抽提时间 3h,浆浓 6wt%;

[0089] (2) 经碱处理后进行螯合剂预处理,本实施例中螯合剂采用六偏磷酸钠,其用量占所述细浆纤维素的 2wt%,pH 值控制在 2-4 之间,温度 70℃,时间 2h,浆浓 3wt%;

[0090] (3) 经六偏磷酸钠预处理后,再进行碱性过氧化氢漂白,过氧化氢的用量为所述细浆纤维素的 5wt%,并采用氢氧化钾调节 pH 值在 10-12 之间,温度 120℃,漂白时间 4h,浆浓 10wt%;

[0091] (4) 本步骤中采用占所述细浆纤维素 3wt% 的硫酸,控制 pH 值在 2-4 之间,温度 45℃,时间 2h,浆浓 5wt%。

[0092] 实施例 4

[0093] 在本实施例中,首先将小麦秸秆打碎,粉碎至粒径为 2-10cm。

[0094] 本实施例从所述小麦秸秆中提取纤维素的工艺,包括如下步骤:

[0095] (1) 将小麦秸秆粉碎预处理后,使用总酸浓为 80wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液对

处理后的小麦秸秆进行蒸煮,本实施例的有机酸液中乙酸与甲酸的质量比为 1:12,并在加入原料前加入占小麦秸秆原料 1wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂,控制反应温度 120℃,反应 30min,固液质量比为 1:10,并将得到的反应液进行第一次固液分离;

[0096] (2) 将第一次固液分离得到的固体加入总酸浓度为 75wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液进行酸洗涤,其中上述总酸浓度为 75wt% 的有机酸液中加入了占小麦秸秆原料 8wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂且乙酸与甲酸的质量比为 1:12,控制温度为 90℃,洗涤时间 1h,固液质量比为 1:9,并将反应液进行第二次固液分离;

[0097] (3) 收集第一次和第二次固液分离得到的液体,于 120℃,301kPa 下进行高温高压蒸发,直至蒸干,将得到的甲酸和乙酸蒸气冷凝回流至步骤(1) 的反应釜中作为蒸煮液,用于步骤(1) 的蒸煮;

[0098] (4) 收集第二次固液分离得到的固体,并进行水洗,控制水洗温度为 80℃,水洗浆浓度为 6wt%,并将得到的水洗浆进行第三次固液分离;

[0099] (5) 收集第三次固液分离得到的液体,进行水、酸精馏,得到的混合酸液回用于步骤(1) 的反应釜中作为蒸煮液用于步骤(1) 的蒸煮,得到的水回用于步骤(5) 作用水洗用水;

[0100] (6) 收集第三次固液分离得到的固体并进行筛选得到所需的细浆纤维素,将得到的细浆纤维素进行漂白得到纤维素;经测定采用本实施例的方法得到的纤维素其白度为 95%ISO, α -纤维素含量 94wt%,灰分 0.03wt%,聚合度 850,吸碱值 750,产率 35wt%。

[0101] 本实施例中所述漂白工艺包括以下步骤:

[0102] (1) 将经过筛选得到的细浆纤维素首先利用占其质量 1wt% 的氢氧化钠进行碱处理,控制温度为 80℃,抽提时间 2h,浆浓 12wt%;

[0103] (2) 经碱处理后进行螯合剂预处理,本实施例中螯合剂采用六偏磷酸钠,其用量占所述细浆纤维素的 3wt%,pH 值控制在 2-4 之间,温度 80℃,时间 3h,浆浓 3wt%;

[0104] (3) 经六偏磷酸钠预处理后,再进行碱性过氧化氢漂白,过氧化氢的用量为所述细浆纤维素的 7wt%,并利用氢氧化钠调节 pH 值控制在 10-12 之间,温度 95℃,漂白时间 5h,浆浓 13wt%;

[0105] (4) 酸处理,本步骤中采用的酸为占所述细浆纤维素 4wt% 的盐酸,pH 值控制在 2-4 之间,温度 40℃,时间 0.5h,浆浓 6wt%。

[0106] 实施例 5

[0107] 在本实施例中,首先将瓜子杆打碎,粉碎至粒径为 2-10cm。

[0108] 本实施例从所述瓜子杆中提取纤维素的工艺,包括如下步骤:

[0109] (1) 将瓜子杆粉碎预处理后,使用总酸浓度为 70wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液对处理后的瓜子杆进行蒸煮,本实施例的有机酸液中乙酸与甲酸的质量比为 1:16,并在加入原料前加入占瓜子杆原料 2wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂,控制反应温度 155℃,反应 10min,固液质量比为 1:15,并将得到的反应液进行第一次固液分离;

[0110] (2) 将第一次固液分离得到的固体加入总酸浓度为 80wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液进行酸洗涤,其中上述总酸浓度为 80wt% 的有机酸液中加入了占瓜子杆原料 4wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂且乙酸与甲酸的质量比为 1:16,控制温度为 60℃,洗涤时间 0.5h,固液质量比为 1:14,并将反应液进行第二次固液分离;

[0111] (3) 收集第一次和第二次固液分离得到的液体,于 160℃,601kPa 下进行蒸发,直至蒸干,将得到的甲酸和乙酸蒸气冷凝回流至步骤(1)的反应釜中作为蒸煮液,用于步骤(1)的蒸煮;

[0112] (4) 收集第二次固液分离得到的固体,并进行逆流水洗,控制水洗温度为 90℃,浆浓为 8wt%,并将得到的水洗浆进行第三次固液分离;

[0113] (5) 收集第三次固液分离得到的液体,进行水、酸精馏,得到的混合酸液回用于步骤(1)的反应釜中作为蒸煮液用于步骤(1)的蒸煮,得到的水回用于步骤(5)作用水洗用水;

[0114] (6) 收集第三次固液分离得到的固体并进行筛选得到所需的细浆纤维素,将得到的细浆纤维素进行漂白工艺得到纤维素;经测定采用本实施例的方法得到的纤维素其白度为 96%ISO, α -纤维素含量 95.5wt%,灰分 0.05wt%,聚合度 750,吸碱值 600,产率 38wt%。

[0115] 本实施例中所述漂白工艺包括以下步骤:

[0116] (1) 将经过筛选的细浆纤维素首先利用占所述细浆纤维素 7wt% 的氢氧化钠进行碱处理,控制温度为 50℃,抽提时间 4h,浆浓 15wt%;

[0117] (2) 经碱处理后进行螯合剂预处理,本实施例中螯合剂采用 EDTA (乙二胺四乙酸二钠),其用量占所述细浆纤维素的 1wt%,pH 值控制在 2-4 之间,温度 50℃,时间 4h,浆浓 3wt%;

[0118] (3) 经六偏磷酸钠预处理后,再进行碱性过氧化氢漂白,过氧化氢的用量为所述细浆纤维素的 9wt%,采用氢氧化钾调节 pH 值在 10-12 之间,温度 85℃,漂白时间 6h,浆浓 15wt%;和

[0119] (4) 酸处理,本步骤中采用的酸为硝酸,其用量为所述细浆纤维素的 6wt%,pH 值控制在 2-4 之间,温度 35℃,时间 2h,浆浓 6wt%。实施例 6

[0120] 在本实施例中,首先将棉花杆打碎,粉碎至粒径为 0.5-2cm。

[0121] 本实施例从所述棉花杆中提取纤维素的工艺,包括如下步骤:

[0122] (1) 将棉花杆粉碎预处理后,使用总酸浓为 75wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液对处理后的棉花杆进行蒸煮,本实施例的有机酸液中乙酸与甲酸的质量比为 1:19,并在加入原料前加入占棉花杆原料 8wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂,控制反应温度 140℃,反应 50min,固液质量比为 1:9,并将得到的反应液进行第一次固液分离;

[0123] (2) 将第一次固液分离得到的固体加入总酸浓为 90wt% 的甲酸和乙酸的有机酸液进行酸洗涤,其中上述总酸浓为 90wt% 的有机酸液中加入了占棉花杆原料 5wt% 的过氧化氢(H_2O_2)作为催化剂且乙酸与甲酸的质量比为 1:19,控制温度为 40℃,洗涤时间 1h,固液质量比为 1:20,并将反应液进行第二次固液分离;

[0124] (3) 收集第一次和第二次固液分离得到的液体,于 180℃,901kPa 下进行高温高压蒸发,直至蒸干,将得到的甲酸和乙酸蒸气冷凝回流至步骤(1)的反应釜中作为蒸煮液,用于步骤(1)的蒸煮;

[0125] (4) 收集第二次固液分离得到的固体,并进行水洗,控制水洗温度为 70℃,浆浓为 10wt%,并将得到的水洗浆进行第三次固液分离;

[0126] (5) 收集第三次固液分离得到的液体,进行水、酸精馏,得到的混合酸液回用于步骤(1)的反应釜中作为蒸煮液用于步骤(1)的蒸煮,得到的水回用于步骤(5)作用水洗用

水；

[0127] (6) 收集第三次固液分离得到的固体并进行筛选得到所需的细浆纤维素,将得到的细浆纤维素进行漂白得到纤维素;经测定采用本实施例的方法得到的纤维素其白度为 94%ISO, α -纤维素含量 96wt%,灰分 0.02wt%,聚合度 700,吸碱值 750,产率 41wt%。

[0128] 本实施例中所述漂白工艺包括以下步骤:

[0129] (1) 将经过筛选得到的细浆纤维素首先利用占其质量 10wt% 的氢氧化钠进行碱处理,控制温度为 100℃,抽提时间 2h,浆浓 5wt%;

[0130] (2) 经碱处理后进行螯合剂预处理,本实施例中螯合剂采用六偏磷酸钠,其用量占所述细浆纤维素的 0.5wt%,pH 值控制在 2-4 之间,温度 80℃,时间 1.5h,浆浓 3wt%;

[0131] (3) 经六偏磷酸钠预处理后,再进行碱性过氧化氢漂白,过氧化氢的用量为所述细浆纤维素的 10wt%,并采用氢氧化钠控制 pH 值在 10-12 之间,温度 80℃,漂白时间 2.5h,浆浓 5wt%;和

[0132] (4) 酸处理,本步骤中采用的酸为所述细浆纤维素 5wt% 的硫酸,pH 值控制在 2-4 之间,温度 30℃,时间 0.5h,浆浓 6wt%。

[0133] 对比例 1

[0134] 本实施例中所用到的原料及工艺步骤和工艺参数与实施例 3 基本一致,其区别在于,步骤(1)的蒸煮过程是在过氧化氢的催化作用下,采用的有机酸液由 95wt% 的甲酸和 5wt% 水组成。其步骤(2)的酸洗步骤是在过氧化氢的催化作用下,采用的是由 95wt% 的甲酸和 5wt% 水组成的有机酸液进行酸洗,各步骤中过氧化氢的添加比例与实施例 3 一致,经测定采用本实施例的方法得到的纤维素其白度为 67%ISO, α -纤维素含量 88wt%,产率 36%。

[0135] 对比例 2

[0136] 本实施例中所用到的原料及工艺步骤和工艺参数与实施例 3 基本一致,其区别在于,除漂白工艺的工艺步骤外,各步骤中均未加入过氧化氢作为催化剂。经测定采用本实施例的方法得到的纤维素其白度为 60%ISO, α -纤维素含量 60wt%。

[0137] 对比例 3

[0138] 本实施例中所用到的原料及工艺步骤和工艺参数与实施例 3 基本一致,其区别在于,步骤(1)中生物质原料的蒸煮时间为 80min。其得到的纤维素,其形态如图 3 所示,表明本实施例所述工艺对纤维素的破坏性较大;经测定采用本实施例的方法得到的纤维素其白度为 97%ISO, α -纤维素含量 90wt%,灰分 0.04wt%,聚合度 600,吸碱值 700,产率 35wt%。

[0139] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

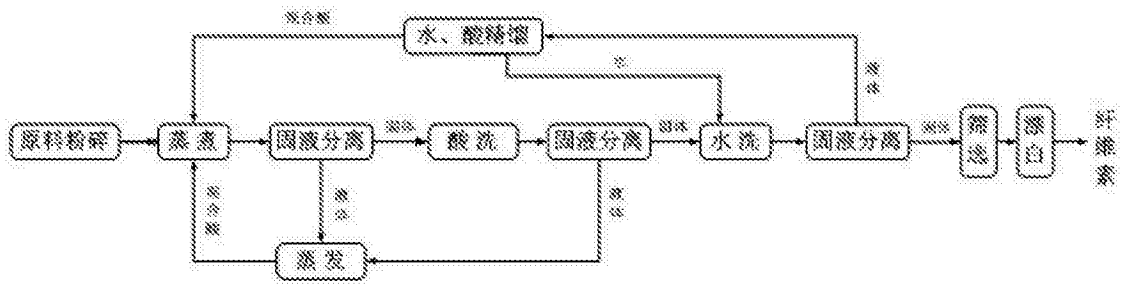


图 1

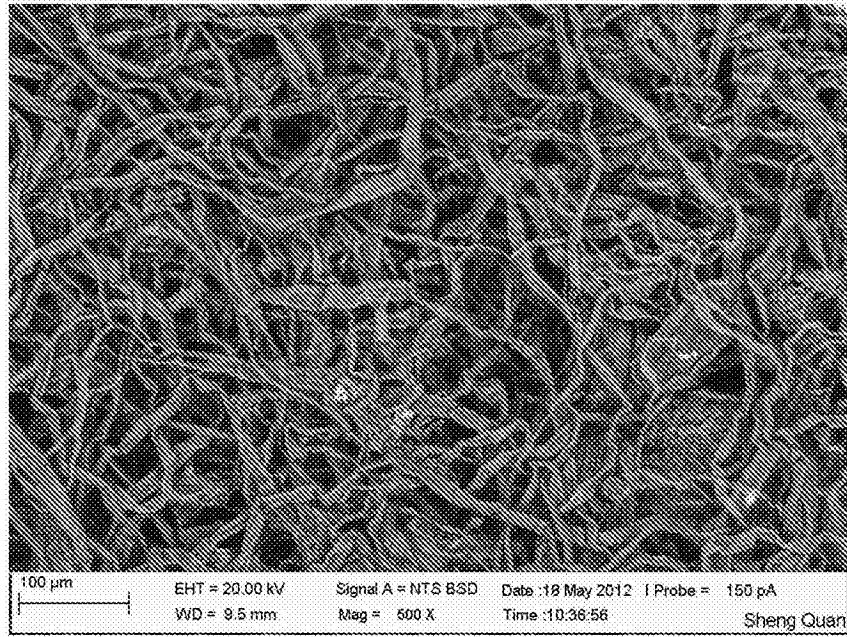


图 2

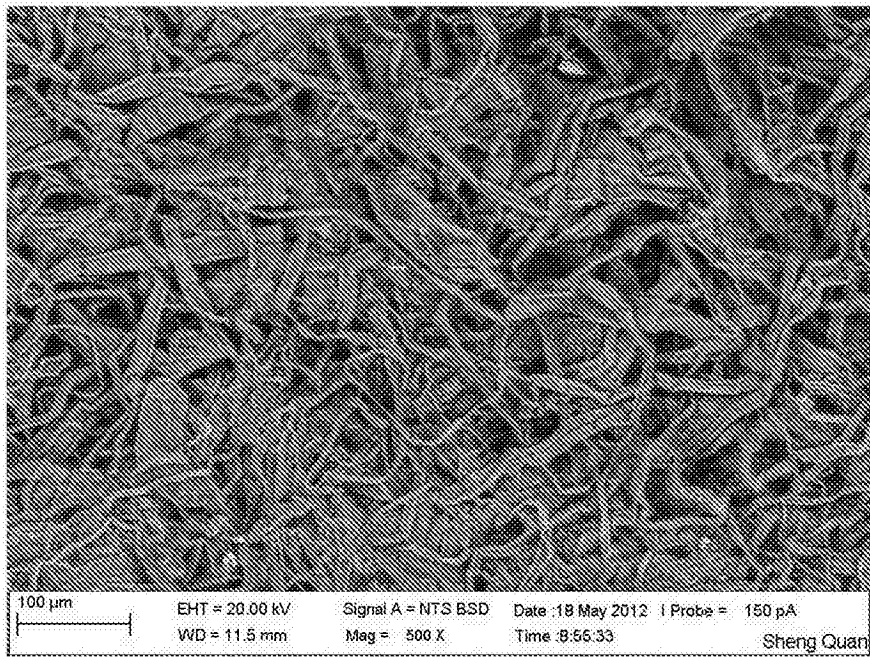


图 3