

П. А. БОБРОВ и Л. И. КОЛОТОВА

**ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ**

*(Представлено академиком А. Е. Фаворским 11 V 1939)*

При производстве целлюлозы из древесины сульфитным способом приблизительно 50% древесины переходит в отходы производства в виде воднорастворимых соединений некоторых компонентов древесины, как например лигнина и гемицеллюлоз с сернистокислым кальцием. Эти водные растворы, называемые сульфитными щелоками, получают в количестве нескольких миллионов тонн и спускаются в реки и другие природные водоемы общественного пользования, отравляя в них воду и таким образом вызывая без преувеличения настоящее общественное бедствие. Поэтому задача утилизации сульфитных щелоков имеет высокую актуальность. Предпринятая нами работа, насколько нам известно, является первой попыткой применения метода гидрогенизации для переработки сульфитных щелоков.

В состав органического вещества сульфитных щелоков помимо углерода и водорода входят кислород (около 30%) и сера (до 7%), которые при исчерпывающем гидрировании сполна удаляются, что связано с большим расходом водорода. При гидрогенизации сульфитных щелоков наблюдаются ясно выраженные особенности процесса сравнительно с обычной деструктивной гидрогенизацией. Поглощение водорода прежде всего наблюдается в температурном интервале 140—170°; при этом восстанавливаются редуцирующие вещества сульфитного щелока. При дальнейшем нагревании, примерно до 280—300°, поглощения водорода незаметно, наоборот, наблюдается повышение давления в большей степени, чем то соответствует температуре. При нагревании выше 300° вновь наблюдается поглощение водорода. В опытах, где нагрев продолжался в течение 5 час. при температуре не выше 340—350°, были получены высокие выходы тяжелых масел при почти полном отсутствии легкой фракции. При нагревании выше 400° наблюдается резкое увеличение легкой фракции, кипящей до 150°.

Повидимому на общий выход продуктов гидрирования (масел) влияет продолжительность выдержки при температуре до 300—320°.

Исходное вещество для опытов по гидрированию получаем обработкой водяным паром при 100° водного раствора сульфитного щелока, подкисленного серной кислотой, и выпариванием полученного раствора досуха. При такой обработке связанная сера приблизительно наполовину удаляется из раствора в виде сернистого газа, который без затруднений может быть использован в производстве целлюлозы. Эта предварительная обработка

дает значительную экономию водорода. Выход такого исходного продукта составлял 70.5% от веса плотного сухого остатка, получаемого при прямом выпаривании сульфитных щелоков, или приблизительно 7.05% от веса щелока. Полученное исходное вещество смешивали с тяжелым гидрогенизационным маслом в отношении 2 : 1. По местным условиям работы приходилось давать низкое начальное давление водорода, примерно 35—40 атм, и брать небольшую навеску вещества: 80 г при объеме автоклава 2.2 л. Продолжительность нагрева при 350—450° была в среднем 6 часов.

Выхода продуктов гидрирования получены следующие: общие выхода масел получены в 55% в среднем на исходную навеску. Выхода фракции, кипящей до 150°, при температуре гидрирования до 480° составляли в среднем 40% от общего количества масла, или 24% от исходной навески. При температуре гидрирования не выше 350° выход легкой фракции не превышал 8% от веса общего количества масла, или 4.8% от исходной навески. Твердого углистого остатка после гидрирования остается в среднем 18% от исходной навески, содержание золы в остатке около 50%. Газовая смесь после гидрирования содержит значительное количество  $\text{CO}_2$ .

В многочисленных работах по гидрогенизации древесины, лигнина, целлюлозы, древесных сухоперегонных смол и др. гидрирование проводилось общими приемами высокотемпературной деструктивной гидрогенизации, что всегда приводило к весьма высокому расходу водорода, в результате чего авторы работ пришли к заключению о невыгодности гидрирования такого рода продуктов. Такое заключение как будто находит подтверждение в элементарном составе этих веществ, содержащих большой процент кислорода.

Помимо сульфитных щелоков многие вещества, как например древесина, лигнин, целлюлоза, сухоперегонные древесные смолы и другие продукты, как известно, при нагревании до температуры около 270—280° разлагаются и для некоторых из них установлена экзотермичность реакции разложения.

Рассмотрение явлений, связанных с термическим разложением перечисленных веществ, приводит к некоторым соображениям, имеющим существенное значение для гидрирования их.

Термическое разложение перечисленных веществ сопровождается выделением больших количеств воды, углекислоты, окиси углерода и т. д.

Механизм образования этих веществ до сих пор еще точно не установлен. Наиболее вероятным имеющим за собой некоторое опытное подтверждение будет предположение, что выделение воды и углекислого газа идет путем разложения оксикислот, образующихся, как промежуточные продукты при термическом разложении углеводных веществ. Во всяком случае, в перечисленных примерах имеется налицо выделение связанного кислорода органического вещества в виде воды и углекислоты. Отсюда прежде всего следует тот вывод, что при правильном ведении процесса гидрирования таких веществ не приложим расчет расхода водорода, исходя из элементарного состава гидрируемого вещества.

При гидрировании таких веществ необходимо предварительно провести их термическое разложение. Эти соображения будут наиболее доказательными при применении их к конкретным примерам. Например в случае сухоперегонных древесных смол, содержащих в своем составе свыше 50% нелетучих оксикислот, большая часть расхода водорода, судя по имеющимся в литературе работам, связана с восстановлением оксигрупп и карбоксильных групп этих кислот. Между тем выделение воды и углекислоты за счет гидроксильных и карбоксильных групп этих кислот идет при простом нагреве при невысоких температурах, достигая своего максимума около 270°; таким образом достаточно невысокого предварительного нагрева, чтобы удалить большую часть связанного кислорода гидрируемого

вещества и тем значительно снизить расход водорода. Приблизительно то же самое можно сказать и о гидрировании древесины и других перечисленных продуктов.

Сказанное относится к случаю деструктивной гидрогенизации упомянутых выше веществ. Гидрирование во многих случаях можно вести с иной установкой. Например сухоперегонную смолу можно гидрировать с целью восстановления оксикислот смолы в жирные кислоты. В этом и других аналогичных случаях гидрирование следует проводить при температурах, лежащих ниже температуры термического разложения гидрируемого вещества. Вообще представление о процессе термического разложения гидрируемого вещества может дать ценные руководящие указания.

Поступило  
11 V 1939.