



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

251514
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 B 41/02

(22) Prihlášené 20 02 85
(21) (PV 1180-85)

(40) Zverejnené 13 11 86

(45) Vydané 15 08 88

(75)
Autor vynálezu

KOŠÍK MARTIN doc. ing. CSc., ŠPILDA IVAN ing. CSc.,
REISER VLADIMÍR ing. CSc., ŠURINA IGOR ing. CSc.,
BLAŽEJ ANTON akademik, ZELNÍK ANDREJ doc. ing. CSc.,
PEKAROVIČOVÁ ALEXANDRA ing. CSc., AUGUSTÍN JOZEF doc. ing. CSc.,
VODNÝ ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob termolytickej sacharifikácie surovín obsahujúcich polysacharidy

1

2

Riešenie spadajúce do odboru chemickej technológie sa týka spôsobu termolytickej sacharifikácie lignocelulóзовých materiálov.

Podstata spôsobu spočíva v tom, že surovina upravená defibráciou a naslednou extrakciou sa termolyzuje vo vibrofluidnej vrstve pri teplote 250 až 800 °C a tlaku 0,025 až 80 kPa, prchavé produkty sa frakčne kondenzujú, pričom sa zachytáva frakcia kondenzátu s obsahom 60 až 95 % glykozánov.

Glykozány sa môžu ďalej hydrolyzovať 1 až 4 %-nou kyselinou fosforečnou alebo pomocou katexu v H⁺ cykle.

Vynález sa týka spôsobu termolytickej sacharifikácie surovín obsahujúcich polysacharidy, ako sú celulóza, hemicelulózy, škrob na monoméne produkty monosacharidy, resp. anhydridy monosacharidov.

Podľa postupu, ktorý je uvedený v kanadskom patente č. 1 163 595 sa termolytická sacharifikácia na vzduchu sušeného lignocelulózového materiálu prevedie v reakčnej nádobe pri teplote 350 až 900 °C a tlaku menšom ako 100 Pa. Lignocelulózový materiál, ktorým môže byť drevo, drevný odpad, poľnohospodárske odpady, rašelina a pod. sa pred reakciou upraví pridaním katalyzátora obsahujúceho kobalt. Pri uvedených podmienkach sa získa až 66 % olejovej frakcie, ktorá obsahuje ako hlavnú zložku levoglukozán.

Podobne podľa postupu uvedenom v japonskej patentovej prihláške č. 58/152 001 sa sacharifikácia celulózy uskutočňuje pri teplotách 350 až 500 °C v prúde dusíka. Získaný kondenzát sa hydrolyzuje s 2 N H₂SO₄ pri 100 °C 4 h, pričom sa získa glukózový roztok. Pokiaľ sa nedodržiavajú podmienky sacharifikácie pri termolýze, vzniká drevené uhlie, ako je to popísané v brazílskej patentovej prihláške č. 82/05742.

Termolytická sacharifikácia sa môže uskutočniť v zariadení s fluidným lôžkom (piesok), ako je popísané v patente US č. 4 448 589, kde sa ako nosný plyn používa vodná para. Obdobne sa môže použiť systém s cirkuláciou horúceho vzduchu popísaný v prihláške EP 70 710 alebo EP 69 159.

Postup termolytickej sacharifikácie sa môže použiť aj pre konverziu lignifikovaných rastlinných surovín, pričom je vhodné tieto predupraviť, napr. postupom explozívnej defibrácie, ktorý je popísaný v kanadskom patente č. 1 119 033. Pri tomto postupe sa rastlinná surovina zohrieva s vodnou parou na 160 až 240 °C a pri náhlom uvoľnení tlaku surovina sa defibruje.

V ďalšom sa z defibrovanej suroviny extrahuje lignín pomocou vodného roztoku NaOH, NH₄OH alebo organickými rozpúšťadlami, napr. chlórretanolom (AO číslo 220 999, 1982). Známa je aj extrakcia lignínu z predhydrolyzovaných surovín podľa postupu uvedenom v kanadskom patente č. 1 147 105, ale tento postup sa nedoporučuje ako úprava surovín pred termolytickou sacharifikáciou, ale pre enzymatickú hydrolyzu týchto surovín.

Nevýhodou doteraz známych postupov je to, že je potrebné použiť určité katalyzátory (kanadský patent č. 1 163 595), a že sa na hydrolyzu používa kyselina sírová (japonský patent č. 58/152 001) a že materiál sa v reaktoroch nachádza v určitej kompaktnnej vrstve, ktorá zabráňuje rovnomernému prechodu tepla a zároveň spomaľuje odvod reakčných produktov z reaktora, čím sa znižujú výťažky produktu.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom termolytickej sacharifikácie po-

dľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že upravená surovina sa termolyzuje vo vibrofluidnej vrstve pri teplote 250 až 800 °C a tlaku 0,025 až 80 kPa, prchavé produkty sa frakčne kondenzujú, pričom sa zachytáva frakcia kondenzátu s obsahom 60 až 95 % glykozánov. Termolýza sa s výhodou uskutočňuje pri teplote 300 až 400 °C a tlaku 0,250 až 15 kPa.

Surovina upravená defibráciou a následnou extrakciou sa dávkuje do vibrofluidného reaktora, v ktorom prebieha termolýza, vzniknuté prchavé produkty sa odvádzajú do kondenzačného zariadenia, kde frakčne kondenzujú a frakcia kondenzátu obsahujúca glykozány sa ďalej hydrolyzuje na monosacharidy alebo priamo použije na kultiváciu mikroorganizmov.

Takéto podmienky sa dosahujú pri termickom rozklade za vákua, resp. pri pyrolýze vo vhodnom zariadení. Produkty, ktoré vzniknú termolýzou sa zachytávajú frakčnou kondenzáciou a kondenzát bez podstatnejších úprav sa použije na biochemické spracovanie alebo po zriedení vodou sa anhydridy monosacharidov hydrolyzujú pomocou silne kyslého katexu (v H⁺ cykle) na monosacharidy.

Na hydrolyzu možno použiť aj 1 až 4 % H₃PO₄, s ktorou je možné glykozány hydrolyzovať beztlakovým spôsobom a ióny kyseliny fosforečnej ponechať v hydrolyzáte. Ak sa tento použije v ďalšom na biochemické spracovanie, v tom prípade sa pH hydrolyzáta upraví ešte s hydroxidom amónnym alebo amoniakom.

Spôsob podľa vynálezu možno spracovať lignocelulózovú surovinu upravenú defibráciou a následnou extrakciou, čím sa zníži doba predúpravy suroviny a extrakciou sa pripraví celulózová frakcia vhodná na termolytické spracovanie a extrakt vhodný na výrobu 2-furaldehydu. Termolytická sacharifikácia prebieha vo vibrofluidnom reaktore, čím sa skráti doba sacharifikácie a zvýši sa výťažok reakčných produktov zlepšením prechodu tepla.

Ďalšou výhodou uvedeného spôsobu je, že podľa neho pripravený reakčný produkt sa hydrolyzuje kyselinou fosforečnou, alebo vhodným kyslým iónomeničom a potom sa použije na kultiváciu mikroorganizmov, alebo sa reakčný produkt bez úpravy hydrolyzou použije priamo na kultiváciu mikroorganizmov. Tuhý zvyšok z reaktora možno použiť ako zdroj energie.

Príklad 1

Zberový papier (100 g) a.s. vytriedená frakcia (s rozmerom vlákien pod 0,2 mm, obsahujúci 65 % celulózy) sa extrahuje s 1 000 ml 0,7 % HCl a premyje vodou. Tuhý zvyšok (88 g) sa dávkuje do vibrofluidného reaktora, kde sa zmieša s vibrujúcimi predohriatymi inertnými guľovitými časticami

a termolyzuje pri teplote 325 °C. Prchavé produkty sa pri tlaku 0,3 kPa odsajú do systému predlôh, kde sa ochladzujú na rôznu teplotu.

Frakcia kondenzujúca pri teplote 20 až 15 °C tvorila 31 g. Po zriedení a pridaní živín sa priamo použila pre kultiváciu mikroorganizmov. Pozorovali sa podobne dobré rastové parametre použitých kvasiniek, ako v prípade použitia levoglukozánu ako jediného zdroja uhlíka.

Príklad 2

Kukuričné oklasky (drť 100 g) sa extrahujú chlórretanolom obsahujúcim 1 % HCl pri teplote 130 °C 5 minút. Extrakt sa použije pre výrobu 2-furaldehydu.

Extrahovaná drť sa dávkuje do vibrofluidného reaktora pri tlaku 75 kPa predohriateho na 325 °C. Prchavé produkty sa odvádzajú do frakčného kondenzačného zariadenia, ako v príklade 1. Kondenzát sa hydrolyzuje 90 ml 3 %-ným H_3PO_4 pri bode

varu 1 h. V hydrolyzáte sa stanovil obsah D-glukózy 81 %, prepočítané na váhu v surovine obsaženej celulózovej zložky. Hydrolyzát sa upraví roztokom NH_4OH na hodnotu pH 6,5 a použije pre kultiváciu mikroorganizmov.

Príklad 3

Osikové drevo rozvláknené pomocou pôsobenia pary a tlaku (pri 240 °C) explozívnu defibráciou sa v množstve 100 g extrahuje chlórretanolom pri teplote 85 °C, pričom sa získa 67 % preextrahovaného zvyšku.

Tento sa za vákua 13 kPa termolyzuje vo vibrofluidnom reaktore pri teplote 350 °C. Frakčný kondenzát sa po zriedení vodou na 300 ml varí s prídavkom 20 g kyslého iónexu (Dowex 50). Po dobe hydrolýzy 1 h sa v hydrolyzáte stanovila D-glukóza, ktorej množstvo po prepočítaní na celulózovú zložku obsiahnutú v rozvláknenej surovine činil 27 % ďalšou hydrolýzou po hodine zvýšil na 31 %.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob termolytickej sacharifikácie surovín obsahujúcich polysacharidy, vyznačujúci sa tým, že upravená surovina sa termolyzuje vo vibrofluidnej vrstve pri teplote 250 až 800 °C a tlaku 0,025 až 80 kPa, prchavé produkty sa frakčne kondenzujú, pričom sa zachytáva frakcia kondenzátu s obsahom 60 až 95 % glykozánov.

2. Spôsob termolytickej sacharifikácie podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že termolýza sa uskutočňuje pri teplote 300 až 400 stupňov C a tlaku 0,250 až 15 kPa.

3. Spôsob termolytickej sacharifikácie po-

dľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že lignifikovaná surovina sa upraví defibráciou a následne sa delignifikuje extrakciou.

4. Spôsob termolytickej sacharifikácie podľa bodov 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že glykozány sa ďalej hydrolyzujú 1 až 4 %-nou kyselinou fosforečnou, pričom pH sa upraví amoniakom alebo hydroxidom amónnym na hodnotu 3,5 až 7.

5. Spôsob termolytickej sacharifikácie podľa bodov 1 až 4 vyznačujúci sa tým, že glykozány sa hydrolyzujú pomocou katexu v H^+ cykle.