

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE CBK 1/02
OPIS PATENTOWY

Nr 31392

Kl. 89 i, 1/02

Mario Giordani, Rzym
i Pietro Leone, Palermo

Sposób scukrzania celulozy

Zgłoszono 8 marca 1939

Udzielono 20 stycznia 1943

Pierwszeństwo: 16 marca 1938 dla zastrz. 1 i 2; 26 grudnia 1938 dla zastrz. 4 — 6 (Włochy)

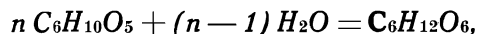
Wiadomo, że dzięki hydrolizie celulozy oraz wszelkich substancji drewniastych otrzymać można roztwory cukru, stosowane do różnego rodzaju fermentacji.

Sposoby, które dotychczas proponowano i stosowano podzielić można na dwie różniące się grupy, z tych w jednej stosuje się rozcieńczone roztwory kwasów mineralnych, najczęściej kwasu siarkowego, siarkawego, solnego, przy współdziałaniu wysokich ciśnień i temperatur, w drugiej zaś grupie stosuje się kwas solny silnie stężony lub stężony kwas siarkowy.

Obydwa sposoby stosowano w różnych warunkach w różnych postępowaniach, jednakże nie były one pozbawione trudności i niedogodności wynikających z ma-

łej wydajności oraz wysokich kosztów produkcji.

Łatwo jest oczywiście wyliczyć z następującego wzoru:



że z 100 części wagowych wolnej celulozy lub celulozy zawartej w odpowiednim materiale drewniastym, otrzymać można 111 części wagowych cukrów nadających się do fermentacji. Wiadomo również, że wydajność przy różnych sposobach w obydwóch grupach w laboratorium, a szczególnie w urządzeniach przemysłowych różni się znacznie od wymienionych wyników, a to nie biorąc pod uwagę dodatkowych ilości,

zdatnych do fermentacji, cukrów z pentozanów.

W sposobach stosujących rozcieńczone kwasy oraz wysokie ciśnienia i temperatury, pokaźna ilość wytworzonego przez scukrzenie cukru ulega zniszczeniu z powodu wysokiej temperatury lub w niektórych przypadkach staje się nieużyteczna z powodu jednoczesnego tworzenia się fenoli, furfuroli itd., które są trujące dla enzymów.

Ulepszeniem w stosowaniu tego sposobu, posługującego się rozcieńczonymi kwasami, był sposób Scholler-Thornesch'a, według którego materiał celulozowy umieszcza się w odpowiednim autoklawie, przez który przepływa roztwór kwasu w temperaturze około 180° C.

Korzyści tego sposobu, który pozwalał na stałe usuwanie produktów scukrzenia z pod działania wysokiej temperatury, były znaczne. Sposobem Schollera zwiększono normalnie wydajność z 20 na 24 litry alkoholu (gdy roztwór, który otrzymano, poddaje się fermentacji alkoholowej) na każde 100 kg suchego materiału drzewnego.

Taka wydajność jest jednakże znacznie niższa od wydajności teoretycznej, która przeciętnie wynosi ponad 35 litrów alkoholu; poza tym wymieniony sposób nie jest pozbawiony trudności z powodu potrzebnych urządzeń, wytrzymałych na ciśnienie i temperatury. Poza tym otrzymuje się w tym przypadku roztwory za bardzo rozcieńczone, które wymagają wielkich ilości paliwa celem oddestylowania z nich alkoholu oraz urządzeń o znacznych rozmiarach celem przeprowadzenia fermentacji.

Sposób oparty na stosowaniu kwasów stężonych, pomimo że daje większe wydajności nie został szerzej zastosowany z powodu drogich kwasoodpornych metali specjalnych, potrzebnych do wykonania urządzenia, jak również z powodu trudności ekonomicznych i technicznych.

Stosując stężony kwas solny, stwierdzono, że najmniejsze stężenie potrzebne do

osiągnięcia wysokiego stopnia scukrzenia odpowiada 40 — 42% -owemu kwasu solnemu, gdyż kwas solny o normalnym stężeniu wykazał małą aktywność, względnie w ogóle jej nie wykazał. To postępowanie zostało przeprowadzone przez Bergius'a w urządzeniu obecnie stosowanym, w którym wydajność na każde 100 kg suchego materiału drzewnego wynosi 60 kg cukru, przy czym z tej ilości tylko dwie trzecie zamienić można na alkohol.

Wykonywanie sposobu Bergius'a jest jednakże kosztowne, wymaga obszernych urządzeń oraz narażać na trudności (np. wskutek potrzeby stosowania kwasu solnego o odpowiednim stężeniu przy użyciu zamkniętych naczyń działających pod wysokim ciśnieniem). Poza tym samo odzyskiwanie kwasu narażać na trudności i koszt.

Sposoby, według których stosuje się kwas siarkowy stężony do mniej więcej 72%, są nieekonomiczne, gdyż doświadczenia wykazały że kwas o większym stężeniu niszczy celulozę, zwęglając ją, podczas gdy stężenia mniejsze od 72% dają mniejsze wydajności.

Według wynalazku niniejszego stosuje się kwas siarkowy, lecz dąży do ustalenia najkorzystniejszych warunków potrzebnych do zmniejszenia do minimum zapotrzebowania tego kwasu.

Według wynalazku postępowanie rozdzielono na dwa okresy. Przede wszystkim rozбивa się polisacharydy przez oddzielenie od materiału drewniastego cukrów, hemi-celulozy oraz zwykle wszystkich składników (wraz z tymi, które są szkodliwe), które można prędko i łatwo uwodnić i oddzielić przez działania ciepła pod umiarkowanym ciśnieniem i w umiarkowanej temperaturze.

Pozostałość otrzymaną w działaniu poprzednim miesza się następnie z kwasem siarkowym o stężeniu większym aniżeli 72% w odpowiednich warunkach, zabezpieczających celulozę przed zniszczeniem.

Przykład I. 100 kg suchego pyłu drzewnego, wiórów drzewnych lub słomy itd. poddaje się pierwszemu scukrzaniu w autoklawie z roztworem rozcieńczonego kwasu siarkowego (0,5 — 5 % H_2SO_4) w temperaturze od 135 — 150° C w ciągu pół godziny. Uzyskany roztwór po usunięciu z niego substancji trujących jak furfurołu, fenolów oraz innych olejów eterycznych usuwanych od czasu do czasu z autoklawu przez destylację z parą wodną przesącza się i odprowadza celem fermentacji. Stałą pozostałość miesza się za pomocą odpowiednich mieszadeł mechanicznych z 60 — 100 kg stężonego kwasu siarkowego 72%-go, zabezpieczając utworzoną papkę przed rozgrzaniem się przez przebiegającą reakcję albo działając wolno kwasem względnie odpowiednio chłodząc, a następnie rozcieńcza się wodą, dzięki czemu z całkowitej ilości celulozy zawartej w materiale wyjściowym uzyskuje się znaczną wydajność cukru nadającego się do fermentacji.

W okresie wstępnego cieplnego traktowania wraz z rozcieńczonym kwasem stosować można kwaśne roztwory służące do płókania ligniny, oczywiście o ile lignina została odpowiednio płókana.

Postępowanie wyżej wymienione jest korzystniejsze gdy jest łatwo odzyskać na końcu część użytego kwasu.

Takie odzyskanie kwasu jest możliwe dzięki temu, że kwas siarkowy w pozostałości po scukrzeniu znajduje się w postaci gipsu zmieszanego z ligniną, a mieszanina ta, gdy się ją poddaje kalcynowaniu w wysokich temperaturach, rozkłada się wytwarzając bezwodnik siarkawy, który może być używany do odtworzenia kwasu siarkowego i wapna, przy czym obydwie te substancje są używane w dalszych okresach postępowania, podczas gdy sama lignina tworzy paliwo potrzebne do przeprowadzania działań, do których można ewentualnie dodać inne drobne ilości odpadków palnych względnie węgla.

O ile jest to pożądane do masy zawierającej ligninę i gips można dodać drobnych ilości glinki celem obniżenia temperatury reakcji i zastąpienia wapna cementem klinierowym.

Przykład II. Jeżeli scukrzenie zostało ukończone dodaje się wapna w postaci mleka wapiennego o stężeniu 20% i całość poddaje się hydrolizie ogrzewając ją do 100° C. Gdy zajdzie zupełna hydroliza masę zobojętnia się i filtruje. Pozostałość składającą się z gipsu i ligniny, do której dodaje się 3% glinki, ogrzewa się w piecu do 1 300° C celem odzyskania bezwodnika siarkowego i wapna, które powracają ponownie do obiegu.

Postępowanie można przeprowadzić w poziomym piecu dzwonowym, względnie w piecu obrotowym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób scukrzania celulozy przez działanie na materiały zawierające celulozę kwasem siarkowym o stężeniu przekraczającym 70%, znamienny tym, że materiał drewniasty poddaje się wstępnemu traktowaniu rozcieńczonym kwasem siarkowym o stężeniu 0,5 — 5% (135° — 150° C) w autoklawie, przy czym uzyskaną masę następnie przesącza się i traktuje na zimno kwasem siarkowym o stężeniu 72% i powyżej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że podczas działania w podwyższonej temperaturze stosuje się roztwory kwasów pochodzące z postępowania w niskiej temperaturze.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że wszystkie substancje ujawniające trujące działanie na enzymy usuwa się z roztworu przez destylację z parą wodną wytworzoną podczas przeprowadzania postępowania na gorąco.

4. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że gips i mieszaninę ligniny,

otrzymaną jako pozostałość kalcynuje się w wysokiej temperaturze, przy czym regeneruje się kwas i wapno.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że mieszaninę ligniny kalcynuje się z gliną dodaną w takich ilościach, iż wytwarza się cement klinkierowy.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że zawartą w mieszaninie li-

gninę częściowo lub całkowicie oddziela się przed kalcynowaniem, przy czym zastępuje się ją innym materiałem palnym.

Mario Giordani

Pietro Leone

Zastępca: inż. F. Winnicki

rzecznik patentowy