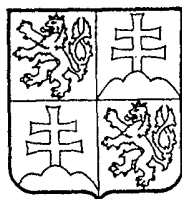


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

271 264

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁵
D 21 C 1/02

(21) PV 5145-87.I
(22) Prihlásené 07 07 87

(40) Zverejnené 12 02 90
(45) Vydané 25 07 91

(75) Autor vynálezu MAŠURA VLADIMÍR ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob predhydrolyzy lignocelulóзовého materiálu

(57) Predhydrolyza lignocelulóзовého materiálu (LCM) sa uskutočňuje v zmesnej fáze voda - para pri nízkom hydromodule, použitím pomeru LCM : voda = 1 : 1 až 1 : 1,8 podľa druhu LCM a pre štiepky buka hydromodul činí 1 : 1,2 až 1 : 1,3. Hĺbka predhydrolyzy vyjadrená stratou hmoty LCM činí 15 % až 40 %, pričom pre štiepky buka odpovedá 22 % až 31 %. Predhydrolyza LCM sa môže uskutočniť kontinuálnym postupom (50 až 100 min. pri teplote 165 až 175 °C) alebo diskontinuálnym postupom (90 až 120 min. výhrev a 90 až 100 min. výdrž pri maximálnej teplote).

Vynález sa týka spôsobu predhydrolyzy rôznych druhov lignocelulózového materiálu.

Doterajší spôsob výroby buničín určených na ďalšie chemické spracovanie pozostáva z predhydrolyzy štiepok dreva a iného lignocelulózového materiálu (LCM) vo vode použitím hydromodulu, t.j. pomeru drevo : voda = 1 : 2,5 až 1 : 4 a z alkalickéj, obvykle sulfátovej delignifikácie predhydrolyzovaného materiálu.

Nevýhodou doterajšieho spôsobu predhydrolyzy štiepok dreva a iného LCM určeného na výrobu viskóзовých a iných chemických buničín je tvorba enormného množstva predhydrolyzátu, pre ktorý sa nenašlo vhodné priemyselné využitie a ktoré sa nemôže likvidovať v existujúcej čističke odpadných vôd. Pri výrobe viskóзовой buničiny z buka tvorí sa cca 4 m³ predhydrolyzátu na t buničiny.

Predhydrolyzáat obsahuje časť degradovaného polysacharidického podielu dreva vo forme monosacharidov, oligosacharidov a iných látok. Obsah monosacharidov v predhydrolyzáte dreva buka je nízky a činí cca 16 až 17 kg/m³. Priemyselná utilizácia tohto podielu by bola neekonomická. Chemické alebo biochemické využitie predhydrolyzátu na produkciu xylózy, drevnej melasy, furfuralu, kyseliny octovej alebo krmných bielkovín vyžaduje jeho dodatočnú hydrolyzu. Obsah monosacharidov v predhydrolyzáte po jeho dodatočnej hydrolyze vzrastie na 40 až 45 kg/m³. Takéto zužitkovanie predhydrolyzátu vyžaduje ďalšie dodatočné výrobné zariadenie a je spojené s vysokými investičnými a výrobnými nákladmi, čím sa stáva ekonomicky nevýhodné.

Zužitkovanie celého množstva predhydrolyzátu produkovaného veľkým závodom na výrobu xylózy a drevnej melasy je prakticky nereálne, pretože okrem zariadenia na dodatočnú hydrolyzu, vyžaduje rôzne ďalšie zariadenia na zahusťovanie, vypudzovanie furfuralu, filtráciu apod., ktoré pre tvorbu inkrustov je potrebné sústavne čistiť. Potreba horúcich alkálií na sústavné čistenie používaného zariadenia by bola vysoká a vyžadovala by ďalšie zariadenie na ich regeneráciu a opätovné použitie, čím by sa výrobný proces ešte viac zkomplikoval.

Spôsob predhydrolyzy LCM podľa vynálezu, využitý pri výrobe buničín určených na ďalšie chemické spracovanie odstraňuje nedostatky doteraz používaného spôsobu predhydrolyzy.

Podstata riešenia spočíva v tom, že predhydrolyza štiepok dreva alebo iného LCM sa uskutočňuje v zmesnej fáze voda - pára, t.j. pri nízkom hydromodule použitím pomeru drevo : voda = 1 : 1 až 1 : 1,8 podľa druhu použitého LCM a pre štiepky buka pri hydromodule 1 : 1,2 až 1 : 1,3. Ostatné podmienky predhydrolyzy sú rovnaké aké sa používajú pri klasickej predhydrolyze vodou, t.j. pri hydromodule 1 : 2,5 až 1 : 4. Pri použití kontinuálneho izotermického varáka doba predhydrolyzy činí 20 až 180 min. pri teplote 150 až 190 °C podľa druhu použitého LCM. Pre štiepky buka výhodná doba predhydrolyzy je 50 až 100 min. pri teplote 165 až 170 °C. Pri použití diskontinuálneho varáka doba výhrevu na maximálnu teplotu predhydrolyzy činí 1 až 2 hod. a doba výdrže pri maximálnej teplote 0,5 až 2 hod. podľa druhu použitého LCM. Pre štiepky buka výhodná doba výhrevu je 90 až 100 min. a doba výdrže pri maximálnej teplote 90 až 120 min.

Plynná fáza po skončení predhydrolyzy sa oddelí od predhydrolyzovaných štiepok v cyklóne alebo vyprázdňovacej nádrži a spracúje sa doposiaľ používaným postupom. Takto sa získajú prchavé zložky predhydrolyzátu, hlavne furfural. Môže sa však získať aj kyselina octová prípadne aj kyselina mravčia. Zbývajúce neprchavé zložky predhydrolyzátu ako sú: monosacharidy, oligosacharidy, lignín a iné zložky drevnej hmoty ostanú v predhydrolyzovaných štiepkach a v priebehu následnej sulfátovej alebo nátronovej delignifikácie predhydrolyzovaných štiepok sa buď rozložia alebo sa stanú súčasťou čierneho výluhu. Dosiahne sa tým zvýšenie organického podielu sušiny výluhu, čo priaznivo ovplyvní ako spaľovanie v regenerácii a zvýši produkciu pary.

V prípade, že závod okrem viskózovej buničiny vyrába aj xylózu a drevnú melasu vo forme sirupu, potom potrebné množstvo predhydrolyzátu pre výrobu xylózy a drevnej melasy sa vyrobí doposiaľ používanou technológiou, t.j. predhydrolyzou štiepok vo vode pri súčasne používanom hydromodule. Touto technológiou sa vyrobí len také množstvo viskózovej buničiny, pri ktorom sa získa požadované množstvo predhydrolyzátu, ktoré je potrebné pre plánovanú výrobu xylózy a sirupu. Ostatná výroba viskózovej buničiny sa uskutoční predhydrolyzou v zmesnej fáze voda - para, t.j. pri nízkom hydromodule podľa vynálezu.

Výroba viskózovej buničiny a iných druhov buničín určených na ďalšie chemické spracovanie podľa vynálezu vyžaduje dodržanie určitých nevyhnutných podmienok.

Prvou podmienkou je dosiahnutie rovnomernej predhydrolyzy štiepok. Toto sa dosiahne a zaistí dokonalou impregnáciou a nasiaknutím štiepok vodou. Druhou podmienkou je prítomnosť dostatočného množstva sýtej pary s takým tepelným obsahom, aby sa dosiahla požadovaná teplota predhydrolyzy napr. 170 °C a aby táto teplota bola rovnomerne rozdelená v celom varnom priestore kde sa predhydrolyza uskutočňuje. Treťou podmienkou je dosiahnutie dostatočnej hĺbky predhydrolyzy. Požadovaná hĺbka predhydrolyzy sa zaistí po dodržaní predchádzajúcich podmienok použitím dostatočnej maximálnej teploty a doby predhydrolyzy.

Dodržanie vyššie uvedených podmienok predhydrolyzy v zmesnej fáze voda - para podľa vynálezu je zárukou rovnomerného priebehu predhydrolyzy všetkých štiepok a celej hmoty každej štiepky. Vyžaduje sa taká hĺbka predhydrolyzy vyjadrená dostatočnou stratou drevnej hmoty, ktorá zaručuje odstránenie hlavného podielu hemicelulóz a tým aj dokonalý a rovnomerný priebeh ďalšej následnej dovárky predhydrolyzovaných štiepok sulfánovým alebo nátrovným varným postupom. Výsledkom potom je rovnomerne odvarená buničina s vysokou akcesibilitou a reakčnou schopnosťou a tým aj dobrou spracovateľnosťou v ďalších výrobných procesoch.

Uskutočnením predhydrolyzy v zmesnej fáze voda - para, t.j. pri nízkom hydromodule, ako sa to uplatňuje vo vynáleze, nedochádza k tvorbe predhydrolyzátu a k znečisťovaniu životného prostredia jeho nežiadúcimi zložkami. Buničiny vyrobené použitím predhydrolyzy spôsobom uvedeným vo vynáleze vykazujú rovnaké alebo aj lepšie kvalitatívne charakteristiky ako buničiny vyrobené doposiaľ používaným postupom. Hlavným prínosom predhydrolyzy LCM v zmesnej fáze voda - para, t.j. pri nízkom hydromodule, ako sa to uplatňuje vo vynáleze, je zamedzenie tvorby nežiadúceho predhydrolyzátu, ktorého fyzická likvidácia je náročná, ekonomicky nevýhodná a technicky skoro neriešiteľná, pričom vynález pri správnej organizácii výroby umožňuje získať rovnaké množstvo doposiaľ vyrábaných produktov ako sú: buničina, xylóza, drevná melasa a furfural v požadovanom množstve a kvalite.

P r í k l a d p r e v e d e n i a

Štiepky buka sa namočia do vody na takú dobu, aby dokonale nasiakli vodou a vypudil sa vzduch prítomný v štiepkach. Prebytočná voda sa odfiltruje a použije na ďalšiu impregnáciu štiepok. Impregnácia štiepok sa môže uskutočniť aj parou tak, že použitá para sa nechá z kondenzovať a vzniklá voda ostane nasiaknutá v štiepkach. Dokonale naimpregnované štiepky sa podrobia kontinuálnej izotermickej predhydrolyze napr. 80 min. pri 170 °C za prítomnosti prebytku sýtej pary dostatočného tepelného obsahu. Predhydrolyza sa môže uskutočniť aj v diskontinuálnom zariadení použitím napr. doby výhrevu 90 min. na 170 °C a doby výdrže 90 min. pri maximálnej teplote.

Príjem vody dokonale nasiaknutých štiepok dreva buka odpovedá 120 % až 125 % počítané na hmotnosť suchých štiepok, resp. hmotnosť štiepok narastie na 220 % až 225 % pôvodnej hmotnosti. Znamená to, že hydromodul dokonale nasiaknutých štiepok dreva buka odpovedá pomeru drevo : voda = 1 : 1,2 resp. pomeru 1 : 1,25. Prídavkom dostatečného množstva sýtej pary o požadovanom tepelnom obsahu, predhydrolyza sa uskutočňuje v zmesnej fáze voda - para.

Nasiaknutá voda ostáva v predhydrolyzovaných štiepkach a po pridaní potrebných alkálií sa stáva súčasťou varného roztoku v druhom alkalickom varnom stupni. Organický podiel dreva degradovaný v priebehu predhydrolyzy zvýši organický podiel sušiny výluhu po následnej alkalickéj dovárke predhydrolyzovaných štiepok. Z časti organického podielu dreva sa tvoria v priebehu predhydrolyzy prchavé zložky (furfural, kyselina octová a mravčia, metanol a pod.), ktoré odchádzajú z varáka s odplynmi.

Varák po skončení predhydrolyzy sa odplyní a zložky prítomné v parnej fáze, najmä furfural, sa získajú obvyklým spôsobom. Predhydrolyzované štiepky sa dovaria sulfátovým alebo nátronovým varným postupom s použitím alebo bez použitia katalýzy antrachinomom.

Výroba buničiny určenej na ďalšie chemické spracovanie sa môže takto produkovať v jednom varáku v ktorom sa uskutoční predhydrolyza v zmesnej fáze pri nízkom hydromodule, po ktorej nasleduje sulfátová alebo nátronová dovárka. Výroba buničiny sa môže uskutočniť aj v dvoch varných zariadeniach, pričom predhydrolyza v zmesnej fáze sa realizuje v kontinuálnej pracujúcom varáku z ktorého štiepky sa vystrelia pod tlakom do vyprázdňovacej nádrže a dovaria v diskontinuálnej pracujúcom varáku. Môže sa použiť aj obrátený postup pri ktorom štiepky sa predhydrolyzujú v diskontinuálnej pracujúcom varáku a dovaria v kontinuálnej pracujúcom varáku. Spôsob výroby závisí od zariadenia, ktoré má závod k dispozícii.

Najideálnejšie riešenie výroby buničiny určenej pre ďalšie chemické spracovanie je použitie batérie diskontinuálnych varákov (napr. 8 varákov) z ktorých časť (napr. 2 varáky) sa vyčlení pre predhydrolyzu vodou pre produkciu takého množstva predhydrolyzátu, ktoré pokryje potrebu plánovanej výroby xylózy a drevnej melasy. Toto množstvo predhydrolyzátu sa prakticky likviduje tým, že zbytok po kryštalizácii xylózy sa zahustí a predá ako sirup (drevná melasa) na výkrm hospodárskych zvierat alebo na iné účely. V ostatných diskontinuálnych varákoch sa aplikuje predhydrolyza v zmesnej fáze pri nízkom hydromodule, spôsobom podľa vynálezu, pri ktorom sa netvorí predhydrolyzát. Použitím takéhoto výrobného postupu závod nebude znečisťovať odpadné vody predhydrolyzátom a nebude mať problémy spojené s likvidáciou nežiadúceho prebytočného predhydrolyzátu.

Odstránenie hemicelulózového podielu determinované hĺbkou predhydrolyzy určuje kvalitu varábanej viskózovej alebo inej chemickej buničiny. Hĺbka predhydrolyzy závisí od použitého LCM a môže odpovedať strate hmotnosti v rozsahu 10 % až 40 %. Pri spracovaní štiepok buka hĺbka predhydrolyzy odpovedá strate hmotnosti 22 % až 31 %.

Vlastnosti viskózovej buničiny vyrobenej predhydrolyzou štiepok buka v zmesnej fáze voda - para pri nízkom hydromodule sú uvedené v tab. 1 a tab. 2. V oboch tabuľkách pre porovnanie sa uvádzajú tiež charakteristiky viskózovej buničiny pripravenej predhydrolyzou vo vode doposiaľ používaným postupom pri hydromodule 1 : 4. Z výsledkov uvedených v oboch tabuľkách vyplýva, že predhydrolyzou štiepok buka v zmesnej fáze voda - para pri nízkom hydromodule, podľa vynálezu, možno pripraviť viskózové buničiny s rovnakými alebo lepšími kvalitatívnymi charakteristikami ako vykazujú viskózové buničiny pripravené zo štiepok predhydrolyzovaných vo vode doposiaľ používaným postupom pri hydromodule 1 : 4.

Bielená viskózová buničina z buka pripravená predhydrolyzou v zmesnej fáze - voda pri nízkom hydromodule odpovedajúcom pomeru 1 : 1,2 podľa vynálezu (uvedená v tab. 2), vykazuje

nízke hodnoty rozpustnosti v zriedených roztokoch NaOH a vysoký obsah alfa-celulózy odpovedajúci hodnote 96,4 % až 97,1 %. Obsah drevných gúm vyjadrený hodnotou rozpustnosti v 5%-nom roztoku NaOH činí 1,0 % až 2,2 % a je nižší ako sa vyžaduje pre viskóзовou buničinu z buka I akostnej treidy. Buková viskóзовá buničina I akostnej treidy musí vykazovať rozpustnosť v 5 %-nom roztoku NaOH maxim. 3 % a obsah alfacelulózy minim. 94,1 %.

Analytické charakteristiky viskóзовej buničiny pripravenej podľa vynálezu zaraďuje tento druh buničiny medzi veľmi kvalitné a sú zárukou, že vyrobená buničina bude mať dobrú spracovateľnosť a hodí sa pre spracovanie viskóзовým postupom pri výrobe viskóзовého hodvábu a striže. Ďalšie analytické hodnoty viskóзовej buničiny ako sú viskozita a belosť možno ovplyvniť v priebehu výroby podmienkami bielenia, t.j. zanáškou aktívneho chlóru a NaOH a v rozsahu požadovaných hodnôt nemajú rozhodujúci vplyv na spracovateľnosť pripravenej buničiny.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob predhydrolyzy lignocelulóзовého materiálu vrátane drevných štiepok pri teplote v rozsahu 165 až 175 °C s výhodou pri 170 °C v priebehu 50 až 100 min. s výhodou 80 min., vyznačený tým, že predhydrolyza sa uskutoční v zmesnej fáze voda - para pri nízkom hydro-module, použitím pomeru lignocelulóзовý materiál: voda = 1 : 1 až 1 : 1,8 s výhodou použitia pomeru drevo : voda = 1 : 1,2 až 1 : 1,3.

2 tabulky

Tab. 1: Charakteristiky nebielenej buničiny pripravenej predhydrolyzou štiepok buka v zmesnej fáze voda-para a porovnané s buničinou pripravenou klasickou predhydrolyzou vo vode.

Číslo vzorky	Predhydrolyza			Dovárka	Alkalický stupeň				
	Spôsob	Výťažok %	Obsah lignínu %		Výťažok %	Kappa číslo	LVC v Kuene cm^3/g	η l % Kuoxam mPa.s	PPS Belost % MgO
1	V zmesnej fáze voda-para HM 1:1,2 80 min. pri 170°C	70,0	29,7	Sulfát 17 % Na_2O	35,0	8,3	707	31,3	943 28,2
2				Nátron 17 % Na_2O	35,3	7,4	674	28,2	898 33,8
3	Vo vode pri HM 1:4 80 min. pri 170°C			Sulfát 17 % Na_2O	35,4	6,7	608	22,8	811 34,1
4		69,7	27,7	Nátron 17 % Na_2O	35,6	6,1	596	22,0	795 38,3

Pozn: Nátronové dovárky sa uskutočnili s prídavkom 0,1 % anthrachinonu

HM = hydromodul

Tab. 2: Charakteristiky bielenej buničiny pripravenej predhydrolyzou štiepok buka v zmesnej fáze voda-para a porovnané s buničinou pripravenou klasickou predhydrolyzou vo vode.

Číslo vzorky	Spracovanie		Spotreba aktív. chlóru %	Belosť % MgO	LVČ v Kuene cm ³ /g	η v 1 % Kuoxame mPa.s	PPS	Obsah alfa celulózy %	Rozpustnosť, %			Obsah zbytkových hemice-lulóz L ₁₀ -L ₁₈
	Predhydrolyza	Dovárka							v 5 % roztoku NaOH L ₅	v 10 % roztoku NaOH L ₁₀	v 18 % roztoku NaOH L ₁₈	
1	V zmesnej fáze voda-para	Sulfát	2,1	88,5	532	18,0	709	97,1	1,09	4,0	1,7	2,3
2		Nátron 0,1% AQ	1,9	86,5	502	16,1	669	96,4	2,25	4,5	2,6	1,9
3	Vo vode	Sulfát	1,7	88,2	475	14,5	633	97,0	1,44	3,6	2,4	1,2
4		Nátron 0,1% AQ	1,5	88,5	462	13,8	616	97,1	1,45	4,1	1,7	2,3

Pozn: zanáška aktívnych alkálií pri alkalikej dovárke činila 17 % Na₂O