

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 750513 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 750513

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C07H 1/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 24.02.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 24.02.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 25.08.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1•G A SERLACHIUS OY, TOWN UNKNOWN, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1•Sjöström, Eero, Kauniainen, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä hydrolyysilienten, erikoisesti sulfiittijäteliemen, orgaanisten aineosien fraktioimiseksi

Förfarande för fraktionering av organiska bedtändsdelar i hydrolyslösningar, särskilt i sulfitavlut

Menetelmä hydrolyysilienten, erikoisesti sulfiittijäteliemen, orgaanisten aineosien fraktioimiseksi - Förfarande för fraktionering av organiska beståndsdelar i hydrolyslösningar, särskilt i sulfitavlut

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä hydrolyysilienten, erikoisesti sulfiittijäteliemen orgaanisten aineosien erottamiseksi toisistaan silmälläpitäen näiden erillistä hyväksikäyttöä ja talteenottoa.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että

A) liemi käsitellään ensin yhdessä tai useammassa vaiheessa pienimolekyylisten anionien poistamiseksi,

B) näin puhdistetusta liemestä rikastetaan sokerit ja aldehydit bisulfiittiadditioryhdisteinä sorptiomateriaaliin,

C) sokerit syrjäytetään sorptiomateriaalista käyttämällä vesieluointia kohotetussa lämpötilassa, ja saatu sokeriliuos johdetaan joko suoraan tai välivaiheiden jälkeen haihdutukseen ja mahdollisesti kiteytykseen,

D) sorptiomateriaaliin rikastuneet aldehydit syrjäytetään elektrolyyttiliuoksella, edullisesti regeneroimalla bisulfiitti-ioneja sisältävällä liuoksella.

Happamen sulfiittikeiton aikana hydrolysoituu huomattava osa puun sisältämistä polysakkarideista, minkä vuoksi jäteliemi sisältää runsaasti etu-

päässä monosakkaridiasteella olevia sokereita. Jäteliemen hiilihydraateista voidaan valmistaa alkoholia ja muita käymistuotteita, mutta sokerien eristämiseen sellaisenaan tästä liemestä ei ole onnistuttu kehittämään taloudellisesti kannattavia menetelmiä.

Havupuun, tavallisesti kuusen sulfiittikeitosta tuleva jäteliemi on monosakkaridien koostumuksen suhteen huomattavasti heterogeenisempi kuin vastaava lehtipuukeiton jälkeinen liemi, jonka sokeriosa pääasiallisesti koostuu D-ksyloosista. Koska lehtipuumassan sulfiittijäteliemi ei sovellu alkoholin valmistukseen, mutta ksyloosi sellaisenaan on käyttökelpoinen sokeri, on sen talteenottamiseksi ehdotettu useita menetelmiä, joista eräs perustuu sulfiittijäteliemen haihdutuksen jälkeisen kuiva-aineen uuttoon etyylialkoholilla (Saarnio, J. ja Kuusisto, R., Paperi ja Puu 53 (1971) 1367). Mikään ehdotetuista menetelmistä ei kuitenkaan ole edennyt teolliseen sovellutukseen.

Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu erityisen hyvin lehtipuusta saatavien lienten käsittelyyn johtuen ensisijassa näiden suuresta ksyloosipitoisuudesta, mutta myös siitä, että ne voivat sisältää huomattavia määriä furfuraalia. Menetelmä soveltuu myös havupuusta saatavien mannoosipitoisten liemien käsittelyyn.

Sokerien talteenottoaste riippuu suuresti erotuslaitteiston kapasiteetista, esimerkiksi käytettävän ioninvaihtohartsin määrästä. Taloudelliset laskelmat osoittavat, että käytettäessä lähtöaineena koi-vujäteliöntä prosessi on kannattava ksyloosin saannon ollessa noin 25 % eli kun otetaan talteen noin 1/4-osa jäteliemessä olevasta ksyloosista.

Lehtipuuliemestä eristetty puhdistamaton sokeriliuos sisältää ksyloosin ohella pieniä määriä muita sokereita. On mahdollista saada tietty sokerien erottuminen aikaan sorptiomateriaalissa.

Havupuuliemi sisältää eniten mannoosia, ja huomattavia määriä glukoosia. Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu erityisen hyvin mannoosin rikastamiseen, koska se tarttuu lujemmin kuin glukoosi bisulfiitti-ioneja sisältävään sorptiomateriaaliin.

On tunnettua, että sokerien analysoinnissa voidaan käyttää hyväksi anioninvaihtohartseja, jotka on käsitelty bisulfiitti-ioneilla (Samuelson, O. ja Sjöström, E., Svensk kemisk tidskrift 64 (1952) 305). Tällöin on kuitenkin käytetty alkoholi-vesi-liuoksia ja siinä tapauksessa sitoutuminen itse asiassa perustuu partitioon liuosfaasien välillä, ja onkin ilmennyt, että bisulfiitti-ionien läsnäolo on epäoleellinen (Samuelson, O., Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. VI, R.L. Whistler, J.N. BeMiller, Eds., Acad. Press, New York, 1972, sivu 65). Näin ollen on yllättävää, että voidaan fraktioida sulfiittijäteliemen orgaaniset aineosat vesiliuoksessa, jolloin sokerien sitoutuminen sorptiomateriaaliin on heikko.

Siitä huolimatta, että sokerien sitomiseen tarvitaan suuri määrä sorptiomateriaalia, saavutetaan keksinnön mukaisella menetelmällä hyvä kannattavuus. Tämä johtuu osittain siitä, että muut sorboituvat aineet, kuten etikkahappo ja aldonihapot, ensin erotetaan käsiteltävästä liemestä, joten bisulfiitti-ioneilla kyllästetyn sorptiomateriaalin kapasiteetti kuluu vain liuoksessa olevien aldehydien ja sokerien sitomiseen, ja toisaalta siitä, että samalla voidaan ottaa talteen myös aldehydit, kuten furfuraali, ja että regenerointiin voidaan käyttää keittohapon valmistuksen yhteydessä saatavaa hapanta liuosta, joka voidaan johtaa regeneroinnin ja furfuraalin talteenoton jälkeen takaisin keittohapon valmistukseen. Keksinnön mukaisen menetelmän ansiosta voi siis esimerkiksi koivusulfiittisellua tuottava tehdas tuottaa sellun lisäksi muita arvokkaita tuotteita, kuten ksyloosia ja furfuraalia kannattavasti, joten tehtaan kokonaistalous siten ratkaisevasti paranee. Keksinnön mukainen menetelmä on uusi ja edullinen ratkaisu varsinkin kun pyrkimyksenä on syntyvien jätteiden hyväksikäyttö ja jalostus.

Seuraavassa esitetään lähemmin eräitä keksinnön mukaisen menetelmän edullisia suoritusmuotoja.

Kuviossa 1 on esitetty prosessikaavio, joka valaisee edullista suoritusmuotoa kun kysymyksessä on sulfiittijäteliemi. Kaaviosta selviävät vain pääperiaatteet ja käytännössä käytetään useampia kolonneja, joista osa on vuorotellen varsinaisessa sorptiovaiheessa, kun taas osa on regeneroinnin alaisena. Sulfiittijäteliemi 1 johdetaan esikäsitteilyyn 2, jonka tarkoituksena on poistaa jäännösrikkidioksidi ja mahdollisesti, mikäli vaaditaan, alentaa liuoksen etikkahappo- ja furfuraalipitoisuutta. Näihin operaatioihin voidaan käyttää esim. saostusta kalsiumhydroksidilla tai haihdutusta. Esikäsitelty liemi 3 johdetaan ensimmäiseen kolonniryhmään 4, jossa tapahtuu pienimolekyylisten anionien poisto. Ensimmäisen kolonniryhmän kapasiteetin tulee olla riittävä, jotta ei rasitettaisi toisen kolonniryhmän 8, 10 kapasiteettia. Oleellista on myös se, että sorptiomateriaalit valitaan siten, että mahdollisimman vähän lignosulfonaateista sitoutuu niihin, ja että pienimolekyylliset aineet pidättäytyvät ensimmäiseen kolonniryhmään. Tämän mukaisessa järjestelyssä toiseen kolonniryhmään tarttuvat ainoastaan aldehydit ja sokerit lignosulfonaattien kulkeutuessa läpi virtaan 13, joka johdetaan haihdutukseen ja polttoon tai mahdollisesti lignosulfonaattien talteenottoon.

Ensimmäisen kolonniryhmän kolonnien regenerointi tapahtuu tavanomukaisen tekniikan mukaisesti, esimerkiksi käyttämällä natriumkarbonaatti-, natriumhydroksidi- tai ammoniumhydroksidiliuoksia 5. Ammoniumhydroksidin käyttö voi tietyissä tapauksissa olla edullinen, mikäli etikka- ja muita orgaanisia happoja sisältävä liuos 6 halutaan eliminoida johtamalla se esimerkiksi tehtaan haihduttamoon ja polttoon.

Sokerit eluoidaan toisen kolonniryhmän kolonneista 8, 10, kuumalla ($70-90^{\circ}\text{C}$) vedellä 11, jolloin on edullista käyttää kierrätystä haihdutukseen menevän sokeriliuoksen 12 konsentroimiseksi. Sulfiittijäteliemen sisältämät aldehydit, erityisesti furfuraali, rikastuvat toisen kolonniryhmän ensimmäiseen kolonniin 8. Tämän kolonnin regenerointi suoritetaan bisulfiittiliuoksella 14, joka edullisimmin saadaan keittohapon valmistuksesta 18 ja jonne regenerointiliuos 15 palautetaan joko suoraan tai furfuraalin talteenottamisen yhteydessä 16,17. Mikäli keittoon on käytetty liukoisia emäksiä (natrium-, magnesium- tai ammoniumyhdisteitä), regenerointi on yksinkertaisemmin suoritettavissa, koska vastaavat bisulfiittisuolat eivät ole niukkaliukoisia. Mikäli taas kysymyksessä on kalsiumsulfiittiliemi, kalsiumbisulfiitti-rikkioksidiliuoksella suoritettava regenerointi tapahtuu edullisimmin suljetussa systeemissä paineen alaisena.

Esimerkki 1

Lähtöaineena käytettiin koivusulfiittijäteliötä, joka oli saatu viskoosimassan keiton jälkeen ja sisälsi sokereita 35 g/l (2,0 % rammoosia, 2,6 % arabinoosia, 86,7 % ksyloosia, 4,3 % mannoosia, 2,9 % galaktoosia ja 1,5 % glukoosia). Kolonneina käytettiin noin 20 ml:n vetoisia lasiputkia ($\varnothing$ 10 mm), kaksi sarjaan kytkettyinä. Ensimmäinen kolonni sisälsi styreenistä ja divinyylibentseenistä valmistettua heikosti emäksistä anioninvaihtohartsia, jossa oli pääasiallisesti tertiäärisiä aminoryhmiä (50-100 mesh, 15 ml) ja toinen kolonni vahvasti emäksistä anioninvaihtohartsia (Dowex 1, 50-100 mesh, 10 ml). Sulfiittijäteliemi (50 ml) johdettiin kolonnien läpi (25°C), jonka jälkeen kolonneissa oleva liemi (lignosulfonihapot) syrjäytettiin vedellä (noin 40 ml). Sokerit eluointiin toisesta kolonnista kuumalla vedellä (3 x 25 ml), 80°C . Suurin osa sokereista kulkeutui ensimmäiseen fraktioon ja liuoksen koostumus oli miltei sama kuin alkuperäisen jäteliemen. Sokerien saanto oli noin 25 %.

Esimerkki 2

Fraktiointi suoritettiin kuten esimerkissä 1, kuitenkin sillä erotuksella, että liemestä saostettiin jäännösrikkidioksidi kalsiumhydroksidilla. Hartsin määrä lisättiin ensimmäisessä kolonnissa 20 ml:aan ja toisessa kolonnissa 15 ml:aan. Sokereita saatiin talteen otetuksi noin 37 %.

Esimerkki 3

Suoritettiin esimerkki 2:n mukainen fraktiointi, mutta käytettiin lähtöaineena kuusisulfiittijäteliötä. Tämä liemi sisälsi 40,6 g sokereita (1,6 % rammoosia, 4,9 % arabinoosia, 23,5 % ksyloosia, 49,0 % mannoosia, 6,7 % galaktoosia ja 14,3 % glukoosia). Sokereiden kokonaissaanto erotuksen jälkeen oli noin 42 %.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä hydrolyysilienten, erikoisesti sulfiittijäteliemen, orgaanisten aineosien erottamiseksi ja erikoisesti sokerien sekä furfuraalin talteenottamiseksi, t u n n e t t u seuraavista vaiheista:

A) liemi käsitellään ensin yhdessä tai useammassa prosessivaiheessa pienimolekyylisten anionien poistamiseksi,

B) näin puhdistetusta liemestä rikastetaan sokerit ja aldehydit bisulfiittiadditioyhdisteinä sorptiomateriaaliin,

C) sokerit syrjäytetään sorptiomateriaalista käyttämällä vesieluointia kohotetussa lämpötilassa, ja saatu sokeriliuos johdetaan joko suoraan tai välivaiheiden jälkeen haihdutukseen ja mahdollisesti kiteytykseen,

D) sorptiomateriaaliin rikastuneet aldehydit syrjäytetään regeneroimalla elektrolyyttiliuoksella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa A) käytetään pienimolekyylisten anionien poistoon heikosti emäksistä anioninvaihtohartsia.

3. Patenttivaatimusten 1-2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa B) käytetään sorptiomateriaalina vahvasti emäksistä anioninvaihtohartsia, joka on regeneroitu rikkidioksidia ja bisulfiittia tai bisulfiittia ja sulfiittia sisältävällä natrium-, kalsium-, magnesium- tai ammoniumsuolaliuoksella, sulfiittijäteliemen kysymyksessä ollen sopivimmin keittohapon valmistuksen yhteydessä saatavalla liuoksella.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioninvaihtohartsien ristositoutumisaste valitaan siten, että lignosulfonaatit kulkeutuvat mahdollisimman täydellisesti patenttivaatimuksen 1 kohdassa B) mainitun vahvasti emäksisen anioninvaihtajan läpi.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa B) on mahdollisimman alhainen lämpötila (+5 - +35°C) kun taas vaiheessa D) lämpötila on vähintään 50-95°C.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 kohdassa A) käytetty anioninvaihtoharts regeneroidaan sopivalla alkaliliuoksella, esim. natriumkarbonaatilla tai ammoniumhydroksidilla, ja saatu liemi prosessoidaan erikseen siinä olevien happojen talteenottamiseksi tai eliminoimiseksi.

7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sorptiomateriaali regeneroidaan keittohapon valmistuksen yhteydessä saatavalla keittohapolla tai siitä sopivasti valmistetulla bisulfiittiliuoksella, joka senjälkeen joko suoraan tai furfuraalin talteenoton jälkeen palautetaan keittohapon valmistukseen.

Patentkrav:

1. Förfarande för separerande av organiska beståndsdelar ur hydrolyslösningar, särskilt ur sulfitavlut, och speciellt återvinnande av socker och furfural, k ä n n e t e c k n a t av steg för

A) behandlande av lösningen till en början i ett eller flera processsteg för avlägsnande av de småmolekylära anjonerna,

B) anrikande av socker och aldehyder som bisulfitadditionsföreningar i sorptionsmaterialet ut den sålunda renade lösningen,

C) utträngande av socker ur sorptionsmaterialet medelst eluering i vatten vid förhöjd temperatur, varefter den erhållna sockerlösningen leds antingen direkt eller via mellansteg till avdunstning och eventuell kristallisation,

D) utträngande av de i sorptionsmaterialet anrikade aldehyderna genom regenerering med elektrolytlösning.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att i steg A) används svagt basiska anjonbytarharts för avlägsnandet av de småmolekylära anjonerna.

3. Förfarande enligt patentkraven 1-2, k ä n n e t e c k n a t därav, att i steg B) används som sorptionsmaterial starkt basiskt anjonbytarharts som regenererats med svaveldioxid- och bisulfit- eller bisulfit- och sulfithaltig natrium-, kalcium-, magnesium- eller ammoniumsaltslösning, och då det är fråga om sulfitavlut, företrädesvis med den vid framställningen erhållbara lösningen.

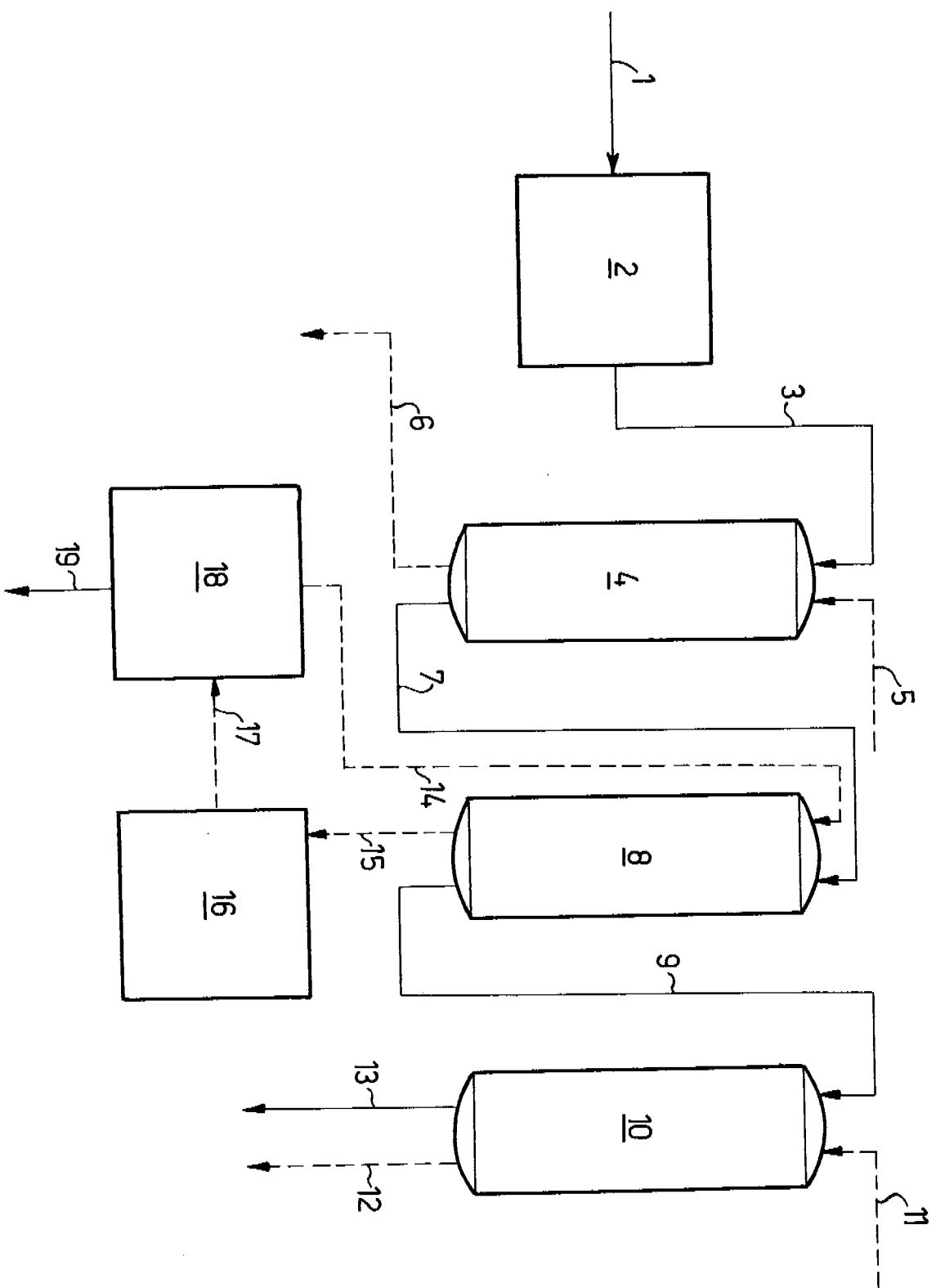
4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att tvärbindningsgraden i anjonbutarhartsen väljs så, att lignosulfonaten går möjligast helt genom den i patentkravet 1, steg B) nämnda starkt basiska anjonbytaren.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att i steg B) upprätthålls möjligast låg temperatur (+5 - +35°C) medan igen i steg D) temperaturen är åtminstone 50-95°C.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det i patentkravet 1, steg A) använda anjonbytarhartset regenereras med lämplig alkalilösning, t.ex. med natriumkarbonat eller ammoniumhydroxid, och den erhållna lösningen behandlas skilt för återvinnande eller eliminerande av de i den ingående syrorna.

7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att sorptionsmaterialet regenereras med den under framställningen av koksyan

erhållbara koksyrans eller med en av denna lämpligt framställd bisulfitlösning, vilken sedan antingen direkt eller efter utvinnandet av furfuralet återföres till framställningen av koksyra.



L 99

Hak. n:o 750513

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland 2.224.794 C13 k 9/00

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

23/9-77 Petteri Järvinen