



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OZJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

228366
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
D 21 C 3/02

(22) Prihlášené 04 03 82

(21) [PV 1473-82]

(40) Zverejnené 29 07 83

(45) Vydané 15 06 86

(75)

Autor vynálezu

BLAŽEJ ANTON akademik, ŠUTÝ LADISLAV doc. ing. CSc.,
KOŠÍK MARTIN doc. ing. CSc., MOZOLOVÁ LUJZA ing. CSc.,
GOLIS EMIL RNDr. CSc., REISER VLADIMÍR ing. CSc.,
KRKOŠKA PAVOL doc. ing. CSc., LUŽÁKOVÁ VLASTA ing. CSc.,
VODNÝ ŠTEFAN ing., LIPTOVSKÝ MIKULÁŠ, BAKOŠ DUŠAN ing.,
MARCINČINOVÁ TATIANA ing., ŠPILDA IVAN ing. CSc.,
MIŠOVEC PAVOL ing. CSc., BRABEC JURAJ ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob zníženia inkrustácie pri hydrolýznom spracovaní
lignín-celulóзовých materiálov

1

2

Vynález spadá do oblasti spracovania lignifikovaných surovín. Rieši spôsob zníženia inkrustácie pri hydrolýznom spracovaní lignín-celulóзовých materiálov. Postupuje sa tým spôsobom, že 1 až 100 hmotnostným dielom drevných štiepok alebo iného lignín-celulóзовého materiálu sa pridá 1 až 10 hmotnostných dielov vodného roztoku prostriedku na zníženie inkrustácie a zmes sa zohreje na teplotu 150 až 215 °C za zvýšeného tlaku a teplota sa udržiava 1 minútu až 300 minút. Pridaný prostriedok je zložený z 5 až 35 % hmotnostných lignínovej zložky, 0,01 až 5 % hmotnostných voľnej organickej kyseliny alebo 1 až 15 % hmotnostných viazanej anorganickej kyseliny a do 20 % hmotnostných povrchovo-aktívnej látky do 100 % hmotnostných doplnených vodou, pričom sa použije koncentrovaný alebo riedený až do pomeru 1 : 10.

Vynález sa týka spôsobu zníženia inkrustácie pri hydrolyznom spracovaní lignín-celulóзовých materiálov.

Pri vodnej predhydrolyze lignín-celulóзовých materiálov ako je drevo, slama, kukuričné kôrovie a podobne sa účinkom tepla odštiepujú zo zložiek lignín-celulóзовých materiálov formylové a acetylové skupiny vo forme organických kyselín, mravčej a octovej, ktoré poskytujú potrebné protóny pre predhydrolyzu. Pritom sa z lignín-celulóзовých materiálov hydrolyzou uvoľňujú mono- až oligosacharidy, lignínové nízkomolekulové fragmenty a dehydratáciou vzniknutý 2-furaldehyd a jeho homológy, ako i ďalšie medziprodukty hydrolyzy a dehydratácie. Tieto látky majú tendenciu vytvárať koloidné až pevné usadeniny. Inkruš je usadenina živočíchového typu, ktorého chemická a fyzikálne-chemická štruktúra a zloženie je veľmi obtiažne definovateľné a v priebehu technologických procesov sa mení.

Prechádza na ťažko rozpustnú, resp. ťažko dispergovateľnú formu, stráca plastické vlastnosti a menia sa na tuhý, uhlíkom obohatený zbytok. Vznikajúce inkrušty po určitom čase prevádzky sťažujú prácu technologického zariadenia (funkciu ventilov, ohrevných trubiek, transportných častí a i.). Inkrušáciou pri vodnej predhydrolyze sa snižuje kvalita sulfátových buničín, sťažuje sa priebeh sulfátovej várky, znižuje sa výťažok 2-furaldehydu a sťažuje sa chemické alebo biochemické spracovanie hydrolyzáto-

Z týchto dôvodov sa navrhujú opatrenia, ktoré umožňujú obmedziť tvorbu inkruštov. V sovietskom autorskom osvedčení č. 661 728.2 alebo 436 905 ako aj US pat. 3 619 351 a US pat. 3 544 422 sa navrhuje pre tento účel použiť sulfitové výluhy, respektíve sulfitové výpalky alebo povrchovo aktívne látky, ako napríklad kvartérne amoniové bázy. Aditíva pre obmedzenie tvorby inkruštov môžu účinkovať dvojakým spôsobom a to dispergačne tak, že prevedú inkruštujúce látky do koloidného roztoku, alebo flokulačne tým, že spôsobujú vypadávanie inkruštov v hrubodisperznej forme, t. j. v podobe sedimentujúceho kalu, nehromadia sa na stenách zariadenia alebo sa dajú ľahko odstrániť.

Doposiaľ používané prostriedky nie sú dostatočne účinné, lebo zabraňujú inkruštácii len v nepatrnej miere alebo menia len charakter inkruštov a tým neodstraňujú ich negatívny vplyv na výťažky spomenutých produktov a ich kvalitu.

Uvedené nedostatky sú odstránené v podstatnej miere u spôsobu zníženia inkruštácie pri hydrolyznom spracovaní lignín-celulóзовých materiálov podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že k 100 hmotnostným dielom drevných štiepok alebo iného lignín-celulóзовého materiálu sa pridá 1 až 10 hmotnostných dielov vodného roztoku prostriedku na zníženie inkruštácie a

zmes sa zohreje na teplotu 150 až 215 °C za zvýšeného tlaku a teplota sa udržiava 1 minútu až 300 minút. Podstatou prostriedku, ktorý sa použije na spôsob podľa vynálezu koncentrovaný alebo riedený až do pomeru 1 : 10 je, že pozostáva z 5 až 35 % hmotnostných vodného roztoku lignínovej zložky ako je sulfitový výluh bez úprav, zahustený sulfitový výluh, sulfitový výluh čiastočne zbavený sacharidického podielu, sulfitový lignín sulfonovaný na vyšší obsah síry, upravený sulfátový lignín, lignín s obsahom chlóru alebo zlúčenín chlóru, oxidované alkalické alebo kyslé ligníny alebo ligníny obsahujúce 1 až 10 deväť-uhlíkatých jednotiek alebo ich zmesi.

Ďalej pozostáva z 0,01 až 5 % hmotnostných voľnej organickej kyseliny alebo 1 až 15 % hmotnostných povrchovo-aktívnej látky, ako sú kalové produkty, živočné a vyššie masťné kyseliny, vodorozpusťné deriváty mono-, oligo- a polysacharidov s výhodou sulfátované alebo sulfoalkylované, polyvinylalkohol alebo jeho deriváty alebo polyakrylamid alebo jeho deriváty a do 100 perc. hmotnostných je prostriedok doplnený vodou. Ako lignín-celulóзовý materiál možno spôsobom podľa vynálezu znížiť tvorbu inkruštov aj pri použití predhydrolyzáto o sušine 50 až 150 g . l⁻¹.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že prídavkom prostriedku ku lignín-celulóзовému materiálu za podmienok uvedených predtým, sa nevytvára nevhodná živočná forma usadeniny, t. j. inkruš, ale iba kalová forma, t. j. sediment.

Prostriedok použitý v spôsobe podľa vynálezu umožňuje v podstatnej miere zabrániť vzniku inkruštujúcich látok a zamedzuje procesu inkruštácie účinnejšie ako doposiaľ známe prostriedky a umožňuje získať kvalitnejšiu finálnu buničinu a hydrolyzáto vhodnejší pre ďalšie spracovanie.

Prostriedok na obmedzenie inkruštácie výrobného zariadenia pri spôsobe hydrolytického spracovania lignifikovaných rastlinných surovín je viaczložkový a je zložený z vodného roztoku lignínovej zložky, voľnej alebo viazanej anorganickej kyseliny s výhodou kyseliny siričitej a z povrchovo aktívnej zložky — emulgátora.

Ako lignínová zložka sa môžu použiť vodorozpusťné ligníny zo sulfitového varenia čiastočne sulfonované alebo sulfitované, ďalej sulfátové ligníny v pôvodnej alebo derivatizovanej forme. Ako voľnú anorganickú kyselinu prostriedok obsahuje 0,01—5,0 % kyseliny siričitej, resp. sírovej alebo fosforečnej. Ďalšia kyselina siričitá, sírová, solná alebo fosforečná môže byť prítomná v podobe solí alebo viazaná na lignínovú či povrchove aktívnu zložku. Ako povrchove aktívnu zložku do 20 % hmotnostných prostriedok obsahuje tenzid s výhodou cukorný tenzid, čiastočne esterifikované sacharidy, polysacharidy ako hydroxyetylcelulóza, perlová celulóza, pektíny, voľný alebo čias-

točne derivatizovaný polyvinylalkohol a jeho deriváty, polyakrylamid a jeho deriváty, živичné a masťné kyseliny.

Lignínová zložka čiastočne odbúraná a derivatizovaná pôsobí ako dispergant. Solvatuje častice inkrustujúcich látok a povrchove aktívna zložka spôsobuje emulgáciu ťažko miešateľných kvapalných zložiek ako napríklad aj 2-furaldehydu, čím sa účinok dispergačnej zložky zvýši. Účinok anorganickkej kyseliny sa prejaví v modifikácii disperganta a povrchove aktívnej látky, ako tak tiež pri priebehu solvolýzy zložiek rastlinnej lignifikovanej suroviny pri hydrolytickom spracovaní.

Predmet vynálezu je demonštrovaný na príkladoch prevedenia.

Príklad 1

K 100 hmot. dielom vody na predhydrolyzu sa pridalo 1 hmot. diel prostriedku pripraveného tak, že k sulfitovému výpalkom, vodnému roztoku o obsahu sušiny 15,8 % sa pridá 50 ml/l akrylamidu, v roztoku sa nechá absorbovať SO_2 na koncentráciu 5,5 g/l. Takto pripravený prostriedok sa zriedil vodou v pomere 1 : 10 a použil ako prídavok do vody v predhydrolyze bukových štiepok pri teplote 180 °C a tlaku cca 1,0 MPa po dobu 180 minút. Obsah inkrustov sa znížil na 12 % oproti kontrole t. j. predhydrolyze samotnou vodou.

Príklad 2

Postupovalo sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že pridávaný prostriedok sa získal tak, že lignín v sulfátovom výluhu o sušine 35 % sa oxidatívnou sulfonáciou previedol na vodorozpustnú formu v slabokyslom prostredí prídavkom kyseliny sírovej až do pH 6,0. Do takto pripraveného roztoku sa pridalo 20 ml/l surového tálového oleja, ktorý sa emulgoval pri teplote 60 °C. Preparát sa zriedil vodou 1 : 10 a použil ako prídavok do vody v predhydrolyze bukových štiepok pri teplote 175 °C, tlaku cca 1,0 MPa a čase predhydrolyzy 180 minút, pričom sa obsah inkrustov znížil na 27 % oproti kontrole.

Príklad 3

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že prostriedok sa pripravil tak, že k sulfitovému výluhu o sušine 15 % sa pridalo 10 g/l vodorozpustnej hydroxyetylcelulózy a 5 g/l kyseliny fosforečnej. Roztok sa zriedil 8,5× vodou a použil ako prídavok do vody pri predhydrolyze bukového dreva, ktorá prebiehala pri teplote 185 °C, tlaku cca 1,0 MPa a dobe 90 minút. Obsah inkrustov sa znížil na 19 % oproti kontrole.

Príklad 4

K 100 hmot. dielom vody na predhydrolyzu sa pridalo 10 hmot. dielov prostriedku pripraveného tak, že vo vodnom roztoku sulfitových výpalkov o koncentrácii 1 g/l sa rozpustilo 50 g/l karboxymetylcelulózy a absorboval sa SO_2 na koncentráciu 1 g/l. Prostriedok sa zriedil vodou 1 : 5 a použil sa ako prídavok do vody pri predhydrolyze bukových štiepok pri teplote 170 °C, odpovedajúcim tlaku cca 0,9 MPa a dobe 90 minút. Obsah inkrustov sa znížil na 28 % oproti kontrole.

Príklad 5

K 75 hmot. dielom vody na predhydrolyzu sa pridalo 24,05 hmot. dielu lutrovej vody obsahujúcej do 2 % kyselinu octovú, do 1 % kyselinu mravčiu a maximálne 1 % 2-furaldehyd a 0,05 hmot. dielov sulfitových výpalkov. Takto pripravený roztok sa použil na predhydrolyzu bukových štiepok pri teplote 170 °C a tlaku cca 0,9 MPa, pričom sa obsah inkrustov znížil na 30 % oproti kontrole.

Príklad 6

K 100 hmot. dielom vody na predhydrolyzu sa pridalo 10 hmot. dielov prostriedku pripraveného tak, že v 99 hmot. dieloch vody sa rozpustil 1 hmot. diel hydroxyetylcelulózy. Takto pripravený roztok sa použil na predhydrolyzu bukových štiepok pri teplote 170 °C a tlaku cca 0,9 MPa, pričom sa obsah inkrustov znížil na 30 % oproti kontrole.

Príklad 7

K 100 hmot. dielom vody na predhydrolyzu sa pridalo 10 hmot. dielov prostriedku pripraveného tak, že v 99 hmot. dieloch vody sa rozpustilo 0,5 hmot. dielu hydroxyetylcelulózy a 0,5 hmotnostného dielu polyvinylalkoholu. Takto pripravený roztok sa použil na predhydrolyzu bukových štiepok pri teplote 170 °C a zodpovedajúcom tlaku cca 0,9 MPa, pričom sa obsah inkrustov znížil na 31 % oproti kontrole.

Príklad 8

K 100 hmot. dielom vodného predhydrolyzáta z bukových štiepok o sušine 100 g/l sa pridalo 10 hmot. dielov prostriedku pripraveného tak, že vo vodnom roztoku sulfitových výpalkov o koncentrácii 1 g/l sa rozpustilo 50 g/l polyvinylalkoholu a absorboval sa SO_2 na koncentráciu 1 g/l. Roztok sa zriedil vodou v pomere 1 : 5 a použil ako prídavok do predhydrolyzáta za-

hrievaného pri teplote 170 °C (cca 0,9 MPa) po dobu 45 minút. Obsah inkrustov sa znížil na 10 % oproti kontrole.

Príklad 9

K 93 hmot. dielom predhydrolyzáta z bukových štiepok o sušine 100 g/l sa pridalo 7 hmotnostných dielov prostriedku pozostá-

vajúceho z 5 hmot. dielov sulfitových výpalkov, 2 hmot. dielov talového mydla, 2 hmot. dielov vodorozpusťnej hydroxyetylcelulózy, 1 hmot. dielu kyseliny fosforečnej a 90 hmot. dielov vody. Obsah inkrustov sa znížil na 14 % oproti pokusu bez pridania prostriedku a získalo sa 9,1 % 2-furalaldehydu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob zníženia inkrustácie pri hydrolyznom spracovaní lignín-celulóзовých materiálov vyznačený tým, že k 100 hmotnostným dielom drevných štiepok alebo iného lignín-celulóзовého materiálu sa pridá 1 až 10 hmotnostných dielov vodného roztoku prostriedku na zníženie inkrustácie, pozostávajúceho z 5 až 35 % hmotnostných dielov vodného roztoku lignínovej zložky, 0,01 až 5 % hmotnostných voľnej anorganickkej kyseliny alebo 1 až 15 % hmotnostných viazanej anorganickkej kyseliny, do 20 % hmotnostných povrchov aktívnej látky do 100 % hmotnostných doplnených vodou, koncentrovaného alebo riedeného vodou až do pomeru 1 : 10.

2. Spôsob zníženia inkrustácie pri hydrolyznom spracovaní lignín-celulóзовých materiálov podľa bodu 1 vyznačený tým, že vodným roztokom lignínovej zložky je sulfitový výluh bez úprav, zahustený sulfitový výluh, sulfitový výluh čiastočne zbavený sa-

charidického podielu, sulfitový lignín sulfonovaný na vyšší obsah síry, upravený sulfátový lignín, lignín s obsahom chlóru alebo zlúčenín chlóru, oxidované alkalické alebo kyslé ligníny alebo ligníny obsahujúce 1 až 10 deväťuhlíkatých jednotiek alebo ich zmesí, voľnou alebo viazanou anorganickou kyselinou je kyselina siričitá, sírová alebo fosforečná a povrchovo-aktívnou látkou sú talové produkty, živičné a vyššie mastné kyseliny, vodorozpusťné deriváty mono-, oligo-, a polysacharidov s výhodou sulfatované alebo sulfoakrylované, polyvinylalkohol alebo jeho deriváty alebo polyakrylamid alebo jeho deriváty.

3. Spôsob zníženia inkrustácie pri hydrolyznom spracovaní lignín-celulóзовých materiálov podľa bodu 1, vyznačený tým, že ako lignín-celulóзовý materiál sa použije 100 hmotnostných dielov predhydrolyzáta o sušine 50 až 150 g . l⁻¹.