

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30788

Kl. 89 i, 1/02

C13k 1/02

Chemische Fabrik Löwenberg Dr. Warth & Co., Löwenberg

Sposób hydrolizy surowców zawierających celulozę

Zgłoszono 8 lutego 1940

Udzielono 22 lipca 1942

Pierwszeństwo: 22 marca 1939 dla zastrz. 14 — 15; 29 marca 1939 dla zastrz. 1 — 13 (Niemcy)

Znany sposób hydrolizy surowców zawierających celulozę za pomocą chlorowcowodoru w środku zawiesinowym próbowano już wielokrotnie ulepszyć przez skracanie czasu reakcji. Reakcja ta przy odpowiednim stężeniu chlorowcowodoru trwa w zwykłych warunkach pewien czas i daje przez to sposobność do wszelakich procesów pobocznych, prowadzących do polimeryzacji i powstawania produktów nie nadających się już do przeróbki na cukry fermentujące. Wobec tego starania te szły w kierunku ograniczenia czasu przebiegu reakcji, a więc w kierunku wytworzenia reakcji bardziej energicznej.

Znane dotychczas propozycje polegały na tym, że hydrolizę rozpoczynano przed

wprowadzeniem surowca do środka zawiesinowego, aby przygotować surowiec do reakcji głównej i uzyskać możliwość energiczniejszej pracy w środku zawiesinowym. Jakkolwiek osiągnięto pewne rezultaty, to jednak nie osiągnięto dostatecznie skutecznych wyników.

Według wynalazku można osiągnąć bardzo znaczne skrócenie czasu reakcji w środku zawiesinowym, jeżeli zawierający celulozę surowiec przeprowadzi się w stan czynny. W tym stanie surowiec po rozdzielaniu go w środku zawiesinowym i działaniu chlorowcowodorem jest zdolny zgęszczać chlorowcowodór w oswobodzonych naczyniach włoskowatych. W tym celu surowiec rozpuszcza się i usuwa z jego naczyń

włoskowatych różne węglowodany, jak pentozy, heksozy itd., przez co oswobadza się wielką liczbę drobnych naczyń włoskowatych. Jeżeli w ten sposób przygotowany surowiec wprowadzi się do środka zawiesinowego, to przy wprowadzaniu chlorowodoru następuje bardzo energiczna adsorpcja, wprowadzenie gazu do naczyń włoskowatych i wytworzenie w nich wysokiego ciśnienia bez potrzeby stosowania wysokiego ciśnienia z zewnątrz. Ciśnienie wytworzone przez zgęszczenie gazu w naczyniach włoskowatych wystarcza całkowicie do szybkiego przeprowadzenia reakcji, która zachodzi w przeciągu niewielu minut. Nowy ten sposób przynosi zatem wielki postęp, gdyż zastępuje ciśnienie zewnętrzne, wymagające stosowania znacznych środków, ciśnieniem wewnętrznym, a poza tym przemienia bardzo wolno przebiegającą hydrolizę praktycznie biorąc w reakcję szybką.

Jak już zaznaczono, w celu skrócenia czasu reakcji w środku zawiesinowym zalecano traktowanie surowca przed wprowadzeniem go do środka zawiesinowego chlorowodorem i przygotowanie go w ten sposób do następnej hydrolizy. Tego rodzaju traktowanie wstępne skraca czas reakcji tak, że hydroliza trwa zamiast 16 — 20 godzin tylko 6 — 8 godzin. Starano się jednak zawsze utrzymywać temperaturę przy tym traktowaniu wstępnym możliwie niską, aby nie rozpoczynać hydrolizy przedwcześnie i nie wywoływać przez to niepożądanych reakcji pobocznych. Wielokrotnie proponowano nawet ochładzanie surowca podczas traktowania wstępnego lub przesuflowywanie, aby zapobiec wzrostowi temperatury. W tym celu rozpościerano również surowiec cienkimi warstwami.

Według wynalazku można osiągnąć da-
leko lepsze wyniki, jeżeli będzie się nie ochładzało, lecz przeciwnie pracowało w podwyższonej temperaturze. Celowe jest podejmowanie traktowania nawet w tem-

peraturze 100° C. Jeżeli na przykład jako materiał wyjściowy zastosuje się drzewo, to rozdrabnia się je początkowo na kawałki wielkości 0,4 — 1,2 mm. Korzystnie jest stosować wielkość ziarn, wynoszącą 0,5 — 0,75 mm. Surowiec po rozdrobnieniu wprowadza się do autoklawu, zwilża tam wodnym roztworem *HCl*, zawierającym około 0,2 — 1% *HCl*, i ogrzewa w przeciągu 1 — 2 godzin przy mniej więcej 2 atm. Następnie ciśnienie usuwa się i ochładza. Przez filtrowanie uzyskuje się roztwór, podczas gdy stały osad pozostaje na filtrze.

Roztwór zawiera wszystkie pentozy i heksozy, które znajdowały się w surowcu, zwłaszcza ksylozę, manozę, galaktozę, arabinozę, glukozę i fruktozę. Określone materiały, np. glukozę, można z niego oddzielać lub też przerabiać dalej odpowiednim sposobem.

Osad, otrzymany przy traktowaniu wstępnym w wysokiej temperaturze surowca zawierającego celulozę, zawiera celulozę surowca w stanie bardzo czystym, a obok tego ligninę w stanie również bardzo czystym. Ta stała substancja jest nasycona wodnym *HCl*, który należy wydzielać przez odparowywanie. Odchodzące pary skrapla się, a następnie odpędza się kwas solny w postaci gazu przez ogrzewanie, albo ciecz tę po odpowiednim rozcieńczeniu stosuje się do wstępnego traktowania surowca, jak wyżej podano.

Po zakończeniu suszenia pozostaje zwolniona od wody i od *HCl* substancja składająca się z celulozy i ligniny. Na materiał ten działa się wtedy gazem *HCl*. Można do tego stosować *HCl* pochodzący z parowania skroplin. Przygotowana substancja pochłania szybko chlorowódór i obciąża się nim. Skoro obciążenie osiągnie około 30% *HCl*, licząc na substancję suchą, wprowadza się surowiec do środka zawiesinowego, rozdziela w nim, a następnie wpuszcza gaz *HCl*, przy czym dba się ce-

lowo o wprowadzenie gazu do dolnej części naczynia mając na uwadze dobry rozdział gazu. Można zauważyć, że przygotowany surowiec silnie przyciąga HCl . Nie jest przy tym rzeczą konieczną, aby gaz HCl był pozbawiony powietrza lub nawet był 100%-owy. Zastosowanie znaleźć może każdy gaz zawierający HCl , zatem również gazy wytworzone przez parowanie skroplin, gaz surowy itd. Podczas przeprowadzania gazu HCl wzrasta obciążenie nim (HCl) surowca do 50 — 60%. Odbywa się to bardzo prędko; następuje ożywiona reakcja i po 15 minutach hydroliza jest ukończona. Szczególnie godne uwagi jest przy tym, że można pracować bez jakiegokolwiek ciśnienia, jest to sposób pracy, który dotychczas uważano za niemożliwy. Pomimo tego otrzymuje się wydajność prawie dorównyującą teoretycznie możliwej i produkt nadzwyczaj czysty.

Skoło tylko reakcja zostanie ukończona, materiał filtruje się i zbiera na filtrze ciała stałe, składające się z produktów hydrolizy zmieszanych z ligniną. Obok środka zawiesinowego zawierają one jeszcze znaczne ilości kwasu solnego, które odpędza się przez suszenie do odpowiednich temperatur. Odchodzący gaz stosuje się do działania na osad uzyskany przy pierwszym gotowaniu wstępnym surowca, jak to wyżej było przedstawione.

Suchy materiał wprowadza się do naczynia, w którym przerabia się go pod ciśnieniem (2 atm) w mniej więcej 123°C w ciągu około 10 minut po uprzednim dodaniu wodnego roztworu kwasu solnego w takich ilościach, że zawartość HCl , licząc na substancję suchą, wynosi mniej więcej 1%. Potrzebny do tego kwas solny można wziąć w postaci skroplin otrzymanych przy suszeniu osadu, albo przy suszeniu produktów hydrolizy można pozostawić w substancji tyle HCl , ile potrzeba do suszenia następnego, i dodać tylko potrzebną ilość wody.

Po ukończonym gotowaniu następnym filtruje się. Odchodzący ług przedstawia mniej więcej 20%-owy roztwór cukru, który można przerabiać dalej w dowolny sposób. Jeżeli zachodzi potrzeba fermentacji, roztwór rozcieńcza się i traktuje w znany sposób. Również dobrze roztwór ten można krystalizować i otrzymać prawie czystą glukozę, która jest zupełnie jasnobarwna, prawie biała.

Zarówno produkt hydrolizy, jak i krystalizowaną glukozę można uzyskać w stanie zupełnie białym, jeżeli podda się je oczyszczaniu stosowanemu zwykle w cukrowniach. Poza tym według wynalazku produkt hydrolizy można całkowicie wybielić, jeżeli przy końcu suszenia podda się go działaniu gazowego NH_3 w ciągu krótkiego czasu. Jeżeli w tym przypadku w opisany sposób przeprowadzi się gotowanie następne, uzyskuje się przy zgęszczeniu czystą białą glukozę.

Ilość otrzymywanej glukozy przy sposobie według wynalazku wynosi aż do 70% zredukowanej substancji, a więc dosięga prawie wartości teoretycznej. Temu wysokiemu wynikowi sprzyja również to, że przy sposobie według wynalazku reakcje poboczne są praktycznie biorąc wykluczone. Wskutek tego jest również rzeczą możliwą wytwarzać jasnobarwny produkt hydrolizy i białą glukozę, gdyż zabarwienia są zawsze powodowane reakcjami pobocznymi, zmniejszającymi wydajność. Wiadomo, że przy zwykłych sposobach hydrolizy zdarzają się partie brakowe, których istnienie przypisują wzmożonemu powstawaniu takich produktów pobocznych. W niniejszym sposobie partii brakowych nie zauważono.

Pozostająca na filtrze lignina jest praktycznie biorąc wolna od wszelkich składników obcych. Jej dalszą obróbkę można przeprowadzać w dowolny sposób, np. przez uwodornianie wytworzyć węglowodory i produkty pokrewne. Uwodornia-

nie uskutecznia się celowo w zawiesinie, a jako środek zawiesinowy stosuje się tę samą ciecz, która miała zastosowanie do hydrolizy surowca. Otrzymuje się materiały ciekłe, które same znów mogą wchodzić w obieg kołowy sposobu jako środki zawiesinowe.

Jak już wyżej było wspomniane, nie jest rzeczą konieczną pracować przy pomocy czystego chlorowodoru. W dotychczasowych sposobach było warunkiem, że do hydrolizy stosowano chlorowódor możliwie 100%-owy, wytwarzany bądź przez spalanie chloru i wodoru bezpośrednio w związku z elektrolizą, bądź też w znany sposób z kwasu siarkowego i soli kuchennej, przy czym w ostatnio podanym przypadku potrzebne są zupełnie specjalne i drogie środki. Takie kosztowne wytwarzanie gazu kwasu solnego nie jest jednak konieczne według uzyskanych obecnie doświadczeń nowego sposobu.

Jeżeli gaz surowy, otrzymany z pieca, ochłodzi się i wprowadzi bezpośrednio do naczynia pod ciśnieniem, w którym znajduje się zawierający celulozę surowiec i środek zawiesinowy, to gaz taki zawiera około 55% HCl , poza tym jednak składa się z gazów, które nie biorą udziału w reakcji hydrolizy. Okazało się, że materiał celulozy, drobno rozdzielony w środku zawiesinowym, rozpoczyna chciwie absorbować gaz HCl zaraz po wprowadzeniu go. Jeżeli gaz surowy wprowadzi się do dolnej części naczynia i będzie się dbało o dobry podział tak, aby gaz musiał przepływać przez całą grubość warstwy surowca w środku zawiesinowym, to stały materiał wciąga gaz HCl prawie całkowicie, pozostawiając w gazie uchodzącym bardzo małe ilości HCl , wobec czego gaz ten wypuszcza się na zewnątrz.

Dopiero gdy cząsteczki materiału nasyciły się już HCl , zaczyna wzrastać zawartość HCl w gazach odlotowych. Przez proste nadzorowanie składu gazów odlo-

towych, które da się łatwo uskutecznić za pomocą urządzeń samoczynnych, ustala się moment osiągnięcia nasycenia i zamyka wtedy przewód gazu odlotowego. Po krótkim czasie uzyskuje się potrzebne zwiększenie ciśnienia i reakcja przebiega w ten sam sposób, jak gdyby od samego początku pracowało się czystym chlorowodem. Główna ilość znajdującego się w naczyniu pod ciśnieniem gazu składa się faktycznie z czystego HCl , absorbowanego z surowego gazu przez stałe cząsteczki materiału, a stosunkowo niewielka część gazu obcego, który przedostał się do naczynia pod ciśnieniem po zamknięciu przewodu gazu odlotowego, nie gra roli dostrzegalnej.

Nowy ten sposób ma skutek tego wielkie znaczenie, ponieważ w nim może odpaść całe kosztowne urządzenie skraplające HCl . Potrzebny obecnie do hydrolizy gaz surowy da się produkować dużo taniej niż czysty HCl , co wpływa dodatnio na całkowitą kalkulację.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób hydrolizy surowców zawierających celulozę za pomocą chlorowodoru w środku zawiesinowym, znamieny tym, że surowiec przeprowadza się najpierw w stan czynny, w którym następuje zagęszczanie chlorowodoru w oswobodzonych naczyniach włoskowatych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stan czynny osiąga się przez wstępne gotowanie rozdrobnionego surowca w obecności wodnego roztworu chlorowodoru.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tym, że gotowanie wstępne przeprowadza się pod ciśnieniem, korzystnie pod ciśnieniem 2 atm.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że gotowanie wstępne odby-

wa się w roztworze kwasu solnego o 0,2 — 1% *HCl*, licząc na substancję suchą.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że gotowanie wstępne utrzymuje się w ciągu 1 — 2 godzin.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że roztwór stężony przez gotowanie wstępne traktuje się dalej przy podwyższonym ciśnieniu.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że roztwór ogrzewa się w ciągu 1 — 2 godzin przy 3 — 10 atmosferach.

8. Sposób według zastrz. 6 — 7, znamienny tym, że roztwór po drugim ogrzewaniu poddaje się destylacji parowo-wodnej.

9. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że pozostałość po gotowaniu wstępnym osusza się i traktuje następnie gazem zawierającym *HCl*.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że traktowanie utrzymuje się tak długo, aż materiał przyjmie 30% *HCl*.

11. Sposób według zastrz. 9 — 10, znamienny tym, że materiał obciążony *HCl* wprowadza się do środka zawieszinowego

i traktuje następnie bez ciśnienia przez czas krótki gazem zawierającym *HCl*.

12. Sposób według zastrz. 9 — 11, znamienny tym, że traktowanie w środku zawieszinowym przeprowadza się przez około 10 minut.

13. Sposób według zastrz. 9 — 12, znamienny tym, że produkt hydrolizy po osuszeniu traktuje się w ciągu krótkiego okresu czasu *NH₃*.

14. Sposób według zastrz. 1 — 13, znamienny tym, że do naczynia pod ciśnieniem, w którym ma się odbywać hydroliza, wprowadza się gaz surowy z jednego ze zwykłych urządzeń do otrzymywania *HCl*.

15. Sposób według zastrz. 1 — 14, znamienny tym, że gaz surowy doprowadza się najpierw bez ciśnienia, a następnie gdy stałe materiały nasyciły się już *HCl* względnie ciśnienie cząstkowe *HCl* w gazie odlotowym zaczyna wzrastać, zamyka przewód gazu odlotowego.

Chemische Fabrik Löwenberg
Dr. Warth & Co.
Zastępca: inż. W. Römer
rzecznik patentowy