

Производство этилового спирта из сульфитных щелоков.

Harnist. „Chimie et Industrie“.

Отработанные сульфитные щелока, пригодные для производства этилового спирта, получаются, как известно, при процессе получения целлюлозы, предложенном американцем Тильгманом и усовершенствованном немецким профессором Митчерлихом, основавшим в Европе первые целлюлозные заводы. Этот же самый Митчерлих поставил и первые опыты получения из щелоков спирта, которые, по всей вероятности, привели бы к положительным результатам, если бы содержание в щелоках сахаров, способных к брожению, не было столь мало.

В самом деле, щелока эти после брожения содержат в среднем только 1% спирта; несмотря на это, соответствующие опыты были предприняты в Германии целлюлозным заводом в Ашаффенбурге, вследствие запрещения спускать щелока в Майн, ибо в то время думали, что брожение сахаров будет губельно для рыб.

Вслед за этим в Швеции, где налоги на спирт не были столь запретительны как в Германии, производство это было изучено Вальлин'ом, Экстрем'ом и Зандберг'ом,¹⁾ патенты которых были приобретены Акц. Общ. „Ethyl“. При целлюлозном заводе в Бергвик была сделана установка, производительностью в 35 гектолитров¹⁾ в день, что однако, было достигнуто только после преодоления целого ряда непредвиденных затруднений.

Во время войны, вследствие недостатка в Скандинавии жидких горючих материалов, шведское правительство всячески содействовало постановке процесса „Ethyl“ на всех крупных целлюлозных заводах, надеясь таким образом получить до 200.000 гектолитров спирта в год. Этому примеру последовало германское правительство, обязавшее все немецкие целлюлозные заводы, с производительностью свыше 80—100 тонн в сутки, установить производство спирта по шведскому способу, патент которого был куплен в 1916 году за 500.000 марок. Некоторые фабрики встретили при этом затруднения, на других же процесс с первых дней пошел удовлетворительно.

¹⁾ Гектолитр = 8,15 ведер.

Таким образом, в настоящее время в Германии имеется 12 заводов, производящих сульфитный спирт, каждый с производительностью 30—40 гектолитров в сутки. Общая годовая производительность этих заводов выражается в 100.000—120.000 гектолитров 95° спирта в год.

В то время, как перед войной скандинавские заводы по налогам и пошлинам были в более благоприятных условиях в отношении получения сульфитного спирта, нежели заводы германские, последние после войны (1920 г.) пошли полным ходом, скандинавские же, напротив, остановились.

Теория процесса.

С первого взгляда кажется, что теоретически процесс весьма прост и не представляет каких-либо особенностей. Однако, в действительности дело обстоит много сложнее.

Мы сталкиваемся прежде всего с вопросом о происхождении сахаров щелока. Вначале предполагали, что сахара эти есть продукт гидролиза целлюлозы (по процессу Classen'a). Однако, опыты в этом отношении показали, что в процессе сульфитной варки может быть гидролизировано не более 1% целлюлозы. Между тем количество способных к брожению сахаров, находящихся в сульфитных щелоках, составляло 14% от всей целлюлозы или 7% от веса воздушно-сухого дерева. Откуда же берутся остальные 13%?

Опыты шведского ученого Klason'a позволили выделить из елового дерева, помощью горячей воды, до 20% камедей, считая от веса целлюлозы, или 10% от веса дерева. Эти камеди могут быть гидролизированы в пентозы и гексозы, количество которых вполне достаточно для объяснения происхождения сахаров в сульфитных щелоках.

По тем же опытам проф. Klason'a оказалось, что гидролитическое действие варочной кислоты далеко не достаточно для того, чтобы инвертировать все лигнаны древесины. В самом деле, при нагревании щелока при 100°, после прибавления 2% соляной кислоты, удалось увеличить в щелоках содержание сахаров.

Легко понять поэтому, почему процесс Риттер-Кельнера, заменивший почти повсюду старый процесс Митчерлиха, дает более богатые сахарами щелока; причина этого лежит в большем содержании свободной сернистой кислоты, т.е. в наличии большего количества водородных ионов. Однако, еще большее содержание свободной кислоты могло бы быть губительно не только для получаемой целлюлозы, но и разрушало бы образующиеся при этом сахара. Швед Hägg-lund установил, что при варке по способу Риттер-Кельнера наилучшим содержанием свободной сернистой кислоты, по отношению ко всей кислоте, является 70%. Такая кислота создает наилучшие условия как для получения хорошего качества целлюлозы, так и для гидролиза лигнана, не производя никаких разрушений.

Влажность дерева также оказывает благоприятное влияние на образование сахаров, что можно объяснить лучшей диффузией, т.е. проникновением кислоты в частицы щепы.

В щелоке, исследованном Klason'ом, гидролизированные лигнозаны содержали около 27% пентоз (арабинозы), 15% манноз, 8% галактозы и 50% глюкозы.

Технические затруднения.

Технические затруднения в производстве сульфитного спирта заключались, главным образом, в присутствии в щелоке сернистой кислоты, а также и других кислот, и в отсутствии некоторых питательных веществ, необходимых для развития дрожжей.

Применяемый в практике способ удаления сернистой кислоты состоит в нейтрализации щелока известью, ибо нейтральная сернисто-кислая соль кальция в воде нерастворима. Перед нейтрализацией горячий щелок в 90° и выше подвергается энергичной продувке воздухом, что производится, как для удаления свободной сернистой, уксусной и муравьиной кислот и метилового спирта, так и для охлаждения щелока, а также для введения необходимого для дрожжей кислорода. Продувка эта производится обычно в построенной вне фабрики простой деревянной четырехугольной башне, высотой 5—7 метров и площадью в 1 кв. метр.; воздух подводится в нее снизу.

Для нейтрализации строят цементные цилиндрические башни, емкостью не менее 100 куб. метров. Для облегчения удаления осаждающегося осадка моносулфита дно башен делается слегка коническим. Для лучшего смещения щелока с углекислой известью (в виде порошка известкового камня) через особое отверстие в глубине конуса пускается воздух.

Употребление известкового камня основано прежде всего на его дешевизне, а также и на том, что он уже имеется на целлюлозной фабрике для приготовления варочной кислоты. Часто употребляют здесь те мелкие куски, которые не могут служить для загрузки кислотных турм.

При продувке через щелок воздуха значительная часть сернисто-кислых соединений переходит в серно-кислые, что служит причиной тому, что образующийся осадок не может быть вновь использован для приготовления варочной кислоты. Другие причины заключаются в содержании в осадке увлеченных из щелока коллоидальных веществ и в том, что употребление этого осадка возможно только при аппаратном, а не турменном способе приготовления кислоты.

Употребление известкового камня вскоре вызвало затруднения при дистилляции спирта. Ячейки дистилляционных колонн покрывались все возрастающим слоем гипса.

Nägglund относит это явление к влиянию третьей молекулы сернистой кислоты, которая, по Klason'у, весьма слабо связана с сульфолигнином и при нагревании весьма легко от нее отделяется. Пробо-

валл, вследствие этого, применять более быструю нейтрализацию с более сильным, нежели известковый камень, реагентом и в то время, пока щелок был еще горячий. Реагент этот—известь, применение ее устранило затруднения в дистилляционных колоннах.

Однако, употребление извести создало другие затруднения. Чтобы брожение происходило хорошо и чтобы не загрязнялись дистилляционные колонны, необходимо, чтобы щелок был светлым; при применении извести для полного отстаивания щелока требовалось много дней. Наконец встретились с новой еще более важной неприятностью—с уменьшением выхода спирта.

Hägglund нашел, что известь, даже в самых небольших количествах, после того, как процесс нейтрализации закончен, разрушает сахара, в первую очередь декстрозу. Так пришли, наконец, к небольшой добавке к известковому камню извести, достаточной только для того, чтобы нейтрализовать слабо связанную молекулу сернистой кислоты. Таким образом при методе Hägglund'a удалось преодолеть затруднения и способ его был принят практикой.

Метод Hägglund'a.

Известковое молоко, приготовленное из 300 кг. свежее гашеной извести, заставляют течь в щелок, вдувая через низ конического днища нейтрализационной башни воздух. По истечении получаса добавляется необходимое количество весьма мелко измельченного порошка (пудры) известняка. Расчет известняка делается приблизительно, так как избыток его при весьма слабой разлагаемости в щелоке не опасен.

Нейтрализация не доводится до конца, ибо для лучшего развития дрожжей необходима слабо-кислая реакция. Конец операции определяют титрованием едким натром с индикатором—фенолфталеином. Нейтрализация продолжается 4—5 часов.

Затем прекращают вдувание воздуха и дают осесть большей части осадка. При помощи декантационной трубы, расположенной над коническим дном башни, щелок сливают в специальные бассейны, где он через несколько часов достаточно осветляется.

Осадок в нейтрализационной башне содержит в себе достаточное количество еще не прореагировавшего известняка, почему он удаляется только после нескольких операций. Количество сернистой кислоты, которое приходится нейтрализовать для разных заводов, весьма различно.

Бродильные чаны.

Нейтрализованный щелок поступает затем в бродильные чаны.

Чаны эти строятся обычно из бетона, который вследствие более низкой температуры и малой кислотности щелока не разрушается здесь так, как в нейтрализационных чанах. Бродильные чаны имеют

ту же емкость, что и нейтрализационные, но они ниже и большего диаметра, а на дне их располагаются водяные трубы, позволяющие охладить содержимое чана и регулировать по желанию температуру щелока для брожения. Если бы фабрика, производящая 100 тонн целлюлозы в сутки, могла употребить весь свой щелок на производство спирта, потребовалось бы от 30 до 40 чанов емкостью в 100 кв. метров, ибо брожение продолжается от 3-х до 4-х дней. Количество щелока, которое получается с такой производительности завода составляет 1000 кв. метр., но в действительности можно использовать только половину. Другая половина щелока остается в котле, пропитывая сваренную целлюлозу.

Если во время спуска из нижней части варочного котла щелока нагнетать сверху воду в том же количестве, в каком выходит щелок, можно извлечь и большую часть этой второй теряющейся половины щелоков, без заметного их разжижения. Однако, этот способ еще мало применяется на практике.

Таким образом, при суточном производстве 100 тонн целлюлозы бывает достаточно 16 бродильных чанов емкостью по 100 кв. метр. Большая емкость этих чанов облегчает их обслуживание, ибо температура держится постоянной, изменяясь за 4 дня брожения только на 1 градус.

Сверху чаны делаются открытыми, так как при содержании спирта в 1% потери его на испарение в воздухе практически равны нулю.

Д р о ж ж и.

Несмотря на нейтрализацию, щелок содержит достаточное количество разрушительно действующих веществ, весьма затрудняющих жизнедеятельность дрожжей.

К счастью дрожжи в значительной мере обладают способностью приспособиться к ядовитым веществам, что дало возможность культивировать достаточно сопротивляющуюся расу.

Подбор сделан был из дрожжей, дающих большой выход, это—раса „XII“ и раса „M“ института Gärungs-Gewerbe в Берлине, с которыми получены наилучшие результаты. Чтобы приготовить в чану необходимые дрожжи, к 10 кв. м. содержащего достаточно питательных веществ щелока добавляют 5 кг. одной из упомянутых рас. За день до окончания брожения этих 10 кв. м. прибавляют еще 20—30 кв. м. щелока и питательные вещества. Спустя два дня чан может быть совершенно наполнен щелоком.

Таким образом ассимилированные дрожжи употребляются для других чанов и могут служить в течение ряда лет без уменьшения их бродильной способности, при условии избегать при принятом на некоторых фабриках непрерывном брожении „мертвых точек“. Для этого непрерывного процесса еще не существует определенного метода, он еще не вполне разработан, и фабрики, работающие по этому способу, продолжают опыты усовершенствования. С успехом был испро-

был способ Guillaume, который применяется при брожении свекловичного сахара по Egrot и Grangé.

Hägglund убедился, что следует избегать оставлять дрожжи в продолжительном контакте со щелоком по окончании брожения.

По всей вероятности все возрастающая в данном случае кислотность жидкости становится разрушительной для дрожжей, аналогично явлению, констатированному для почвенных бактерий.

Изыскания, произведенные Luers'ом, показали, что кислотность, производимая дрожжами, может быть весьма значительной.

Следовательно, если хотят перемещать дрожжи из одного чана в другой, что необходимо при непрерывном брожении, следует делать это в то время, когда брожение еще не закончено. Но с другой стороны это ведет к плохим результатам, потому что дрожжи извлекаются до того момента, когда они достигнут максимума своего развития. Следовало бы следить, чтобы развитие дрожжей было совершенно закончено, что совсем не совпадает с окончанием брожения.

Продолжительность брожения.

Это окончание брожения сульфитного щелока часто очень затягивается, так как, как мы уже упомянули, щелок содержит не гидролизированные лигнозаны, декстрины и полисахариды, которые начинают бродить позднее.

Недостаток наших знаний о древесном декстрине не дал еще возможности преодолеть это неудобство, несмотря на опыты, проведенные над брожением декстринов при помощи различных *Saccharomyces*.

При недостаточной варке целлюлозы количество не гидролизированных лигнозанов может серьезно мешать брожению. В этом случае замечается также значительное образование уксусного альдегида в ущерб выхода спирта.

Этот альдегид обязан своим существованием еще другому последствию неполной варки—присутствию в щелоке не прореагировавшего бисульфита кальция. Бисульфит также, как и сернистая кислота, являясь ядом для дрожжей, заставляет последние вырабатывать антитоксин в виде альдегида, образующего с сернистой кислотой неопасное для брожения соединение. В то же время образуется углекислота и глицерин. Во время войны в Германии пользовались последней реакцией для получения глицерина. Присутствие альдегида установлено в сброженных сульфитных щелоках даже и при наличии нормальной варки и нейтрализации. По всей вероятности этот альдегид образуется благодаря сульфолигнину или, вернее, благодаря той же третьей молекуле сернистой кислоты, которая легко отделяется от сульфолигнина.

Добавка кислорода или продувание воздуха во время брожения не может быть признано благоприятным фактором для производства спирта, так как присутствие кислорода ускоряет освобождение третьей молекулы сернистой кислоты. Кроме того, по новейшему

сообщению Lindner'a, в присутствии избытка кислорода ферменты не только образуют вместо спирта жиры, но обращают в жиры уже полученный спирт.

Поэтому довольствуются кислородом, полученным при предварительной продувке и нейтрализации, ибо количество его оказалось вполне достаточным. Под влиянием этого кислорода щелок приобретает темно-коричневую окраску и заметно светлеет затем после поглощения кислорода дрожжами.

Для полного питания дрожжей в щелоке недостает фосфорной кислоты и азота. Попытка ввести эти вещества добавкой экстракта дрожжей с пивоваренных заводов оказалась экономически непригодна, вследствие значительного удорожания продукта. Поэтому добавку эту заменяют прибавлением фосфорнокислой извести и сульфата аммония, при этом еще лучшие результаты получаются с добавкой дрожжевого экстракта, который готовится на самом заводе из дрожжей настаиванием их при 40—50°. Температура, которой придерживаются при брожении—около 30°.

Дистилляция и ректификация.

При хорошо проведенном брожении и правильной варке целлюлозы щелок содержит 1% спирта. Такое большое количество щелоков требует применения наиболее совершенных дистилляционных аппаратов, требующих наименьшего расхода тепла.

Вначале пользовались главным образом эмалированными внутри аппаратами Avenarius'a но позднее без всяких затруднений стали работать и на неэмалированных аппаратах. При этом все более и более применяется процесс Guillaume'a, при котором побочные продукты уже отделяются до ректификации. Одно немецкое общество специально изготовляет аппараты Guillaume'a для сульфитных щелоков. Эти аппараты могут рассматриваться, как последнее достижение в технике дистилляции. Один аппарат может давать 3000—3600 литров спирта в сутки.

Спирт и побочные продукты.

Сырой спирт содержит в себе метиловый спирт, ацетон, уксусный альдегид, высшие спирты: пропиловый, амиловый, изобутиловый, бутиловый, и следы борнеола, всего до 5—6%.

Метиловый спирт образуется при варке в количестве 7 килограмм на тонну целлюлозы. Большая часть его теряется затем при варке при отдувках газа, а при приготовлении этилового спирта при продувке воздуха и нейтрализации, так что в сыром спирте его остается не более 2—3%, а чаще всего только 0,5—1%. Содержание альдегида и ацетона достигает 0,3—1%, а высших спиртов 0,2—1%.

Высшие спирты содержат очень мало амилового спирта, только 27%, что дает им более низкую ценность по сравнению со спиртами

из картофеля, ржи и т. п., содержащими до 75% амилового спирта. Содержание пропилового спирта составляет также 27%, тогда как в высших спиртах из ржи оно равно только 4%.

По последней теории высшие спирты образуются при брожении не из сахаров, а из лейцина и изолейцина, продуктов распада белков, находящихся в картофеле, ржи и т. п. Сульфитный щелок содержит весьма мало белков, почему и количество высших спиртов получается весьма малым и зависит главным образом от веществ, которые приготавливаются к дрожжам для питания.

При работе на колонном аппарате Guillaume'a в сыром спирте имеется только 0,35% метилового спирта; ни альдегида, ни высших спиртов не содержится совершенно. Он мог бы быть пущен в продажу без предварительной ректификации.

Выход спирта и его стоимость.

Выход спирта составляет 40—45 литров с 1 тонны целлюлозы; если бы удалось использовать весь щелок, то эта цифра поднялась бы до 80—90 литров.

Большая часть затрат на производство сульфитного спирта вызвана большим объемом щелока, с которым приходится оперировать, что требует как больших установок, так и значительного расхода пара.

При этих условиях понятно, что большие предприятия, например, производительностью в 100 тонн целлюлозы в сутки, могут выпускать спирт по более дешевой цене, нежели завод, производящий 33 тонны целлюлозы. Большая фабрика, имеющая производство втрое большее, нежели маленькая, имеет только вдвое большую стоимость установки для получения спирта. До войны такая установка при заводе, выпускающем 100 тонн целлюлозы в сутки, исчислялась в 500.000 франков.

Проценты и амортизация в размере 15% от стоимости установки составляют 34% от себестоимости спирта; остальное складывается из 26% стоимости пара, 15% заработной платы, 11% на нейтрализацию, 5% на питание дрожжей и из прочих разных расходов.

Таким образом, продажная довоенная цена спирта получается в 0,20 франка за литр, для фабрики, производящей 100 тонн целлюлозы. Для фабрики, производящей 33 тонны, цена повышается до 0,27 франка.

Возможные усовершенствования.

Стоимость спирта, зависящая прежде всего от огромного объема щелоков, могла бы быть уменьшена при предварительной выпарке последних, которая могла бы производиться после нейтрализации. Надержки на эту выпарку должны быть компенсированы за счет выгодного употребления органических веществ, остающихся в щелоке,

количество которых весьма значительно, ибо спирт составляет в них только 10%. Но до сих пор столь важная проблема утилизации отработанных сульфитных щелоков не разрешена, и получение спирта является в ней единственным реальным достижением.

Попытки утилизации этих щелоков делались главным образом в двух направлениях получения веществ массового потребления, а именно горючих и удобрительных материалов. Получение из щелоков горючих веществ приобрело интерес со времени войны, в связи с вздорожанием угля, при чем здесь были применены два способа. Один из них, метод Strehlenert'a, основан на осаждении горючих веществ при высоком давлении, избегая выпарки, другой способ О-ва Kummler & Matter применяет выпарку при помощи термомпрессора.

Отсутствие положительных результатов в поисках получения из щелоков дешевого горючего заставило обратиться к другой задаче— получению удобрительных веществ, которая открывает новые перспективы в проблеме утилизации щелоков. Для выпарки здесь могут употребляться также аппараты Кестнера, которые еще до войны были в ходу в Германии для этой цели.

Другое достижение в этом вопросе можно ожидать от комбинации производства сульфитного спирта с процессом гидролиза отходов лесопильных заводов при помощи концентрированной соляной кислоты или газообразного хлористого водорода (процесс Proctor'a и других). В этом последнем процессе после первого гидролиза концентрированной кислотой на холоду следующая горячая обработка для успеха гидролиза должна протекать в разбавленном растворе. Вместо воды для разбавления этого раствора можно было бы употреблять отработанный щелок. Мы повысили бы этим результат, вследствие гидролиза камедей щелока, так как, как мы указали, при нагревании до 100° после прибавления соляной кислоты декстрины щелока превращаются в сахара. В случае такой комбинации нашли бы лучшее применение и те значительные в целлюлозном производстве отходы древесины, которые в настоящее время сжигаются под котлами.

А. К.