

PRZEMYSŁAWA GIECEWICZ, TADEUSZ GIECEWICZ

Teoretyczne podstawy rozkładowej destylacji drewna i ich wykorzystanie w praktyce

Postęp techniczny w każdej gałęzi przemysłu i w każdej fabryce uzależniony jest bezpośrednio od teoretycznego opanowania wszystkich, nawet drobnych, szczegółów procesu technologicznego. Brak dokładnego wyjaśnienia mechanizmu zjawisk zachodzących w procesach uniemożliwia kierowanie nimi i otrzymywanie pożądaných wyników, dlatego też, w zależności od teoretycznego opanowania danych zagadnień, postęp techniczny jest szybszy lub wolniejszy. W tym tkwi przyczyna szybkiego tempa rozwoju techniki w krajach o wysokim poziomie nauki.

Pomimo tego, że nad procesem termicznego rozkładu drewna pracowało od dawna wielu uczonych, nie został on jeszcze wyjaśniony teoretycznie. Przyczyną tego jest brak dostatecznych wiadomości o samym surowcu, a więc o drewnie, którego budowa chemiczna nie jest jeszcze dokładnie znana; chodzi tu specjalnie o budowę strukturalną ligniny. Na skutek tego nie można chemicznym wzorem strukturalnym wyrazić drewna jako pewnej całości chemicznej, a zatem nie można przewidzieć w jakich miejscach i w jakich warunkach będą się przerywały poszczególne wiązania pomiędzy atomami lub cząsteczkami związków chemicznych, wchodzących w skład substancji drzewnej.

W takich okolicznościach trudno jest mówić o kierowaniu procesem rozkładu. Można tylko na podstawie wieloletnich doświadczeń, niektórych podstawowych praw chemicznych oraz analogii z procesami podobnymi wyciągać pewne wnioski i na nich opierać usprawnienie procesu rozkładowej destylacji drewna.

Rozwój techniki (mikroskop elektronowy, zastosowanie promieni rentgenowskich, izotopów promieniotwórczych) umożliwi dokładne poznanie struktury chemicznej drewna, a tym samym i wyjaśnienie zjawisk zachodzących przy jego termicznym rozkładzie.

W chwili obecnej wiadomo tylko z praktyki, że przy ogrzewaniu drewna do określonej temperatury bez dostępu powietrza otrzymuje się pewne ilości różnych substancji chemicznych, których budowa strukturalna, a więc i wiązania poszczególnych atomów w cząsteczkach są już znane.

Nie dotyczy to jednak wszystkich substancji powstających w tym procesie (często jako produkty przejściowe), co bardzo utrudnia przewidy-

wanie dalszych reakcji chemicznych, zachodzących między tymi związkami.

Wobec tego, ograniczono się tu do omówienia tylko niektórych reakcji i rozważenia warunków w jakich mogą one zachodzić, a także wyciągnięcia wniosków i podania sugestii co do tego, jakie możliwości postępu technicznego w dziedzinie rozkładowej destylacji stwarza poznanie tych zjawisk.

Dostarczenie energii cieplnej jest jednoznaczne ze zwiększeniem energii drgań atomów danej substancji i jeżeli ilość tej energii cieplnej będzie dostateczna, można spowodować, że energia drgań przewyższy siłę wiązań atomów i w następstwie spowoduje rozerwanie wiązania najslabszego w danej cząsteczce. Dopóki nie jest znana wytrzymałość poszczególnych wiązań nie można przewidzieć w jakich warunkach i które wiązanie ulegnie przerwaniu. Dlatego, na skutek nieznamości budowy strukturalnej i energii wiązań wszystkich połączeń wchodzących w skład substancji drzewnej, już od pierwszej chwili trwania termicznego rozkładu drewna nie można przewidzieć w jaki sposób będzie następował rozkład cząsteczek.

W wyniku przerywania wiązań łączących poszczególne atomy, powstają produkty o mniejszym ciężarze cząsteczkowym.

Te prostsze już substancje, posiadające w chwili powstawania wolne wiązania, są bardzo czynne chemicznie. Wchodzą one zatem w dalsze reakcje polimeryzacji lub też ulegają jeszcze dalszemu rozkładowi tworząc w ten sposób substancje trwalsze w wysokich temperaturach.

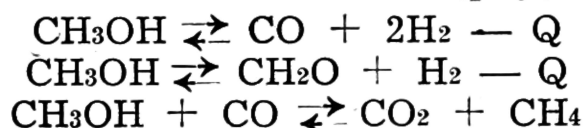
Powstaje mieszanina par i gazów, które są już produktami szeregu kolejno po sobie następujących reakcji.

Szybkość przebiegu poszczególnych reakcji nie jest jednakowa, poza tym zachodzą one w różnych kierunkach. Produkty jednych reakcji mogą być substratami dla reakcji następnych. Wielka różnorodność oraz różnokierunkowość reakcji bardzo utrudnia zbadanie procesu rozkładowej destylacji drewna.

Rozpatrzone tutaj zostaną warunki, w jakich znajdują się w retorcie powstałe w procesie rozkładu drewna kwas octowy i alkohol metylowy, będące obecnie obok węgla drzewnego najważniejszymi produktami tego procesu.

Zbadanie możliwości i warunków powstawania oraz rozkładu tych związków jest bardzo utrudnione ze względu na wysoką temperaturę panującą w retorcie, katalityczne własności węgla drzewnego i rozgrzanych metalowych ścian retorty, a także na dużą ilość powstających, bardzo czynnych pierwotnych produktów rozkładu. Dlatego też ograniczono się tu do rozpatrzenia tylko kilku głównych i charakterystycznych reakcji, którym te związki mogą ulegać.

Alkohol metylowy może wchodzić w następujące reakcje:



Reakcje te mogą zachodzić równocześnie, odwracalnie, przy czym kierunkowość poszczególnych z nich oraz ich stosunek ilościowy jest uzależniony od stężenia każdego z połączeń, występujących w danej reakcji.

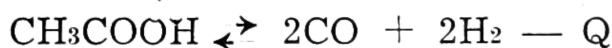
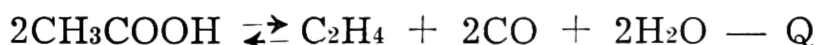
Duży wpływ na przewagę i szybkość przebiegu reakcji mogą mieć katalityczne własności wymienionych już czynników.

Z reakcji $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{Q}$ widać, że powstawanie alkoholu metylowego jest reakcją egzotermiczną, a więc w myśl zasady Le Cheteliera — Brauna (zasada ta mówi, że dowolny układ znajdujący się w stanie równowagi, poddany działaniu jakiegoś czynnika z zewnątrz stara się przeprowadzić takie zmiany, które zmniejszają ów wpływ) przy wysokiej temperaturze panującej w retorcie, istnieć będzie dążenie do takiego kierunku reakcji, który będzie powodował pochłanianie ciepła z otoczenia, a więc do rozkładu alkoholu metylowego.

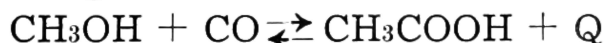
Przy reakcjach odwracalnych, w każdych warunkach ciśnienia i temperatury istnieje dążenie do ustalenia się stanu równowagi, w którym stosunek ilościowy produktów do substratów jest ściśle określony przez stałą równowagi reakcji. Stężenie produktów rozkładu będzie zatem miało również wpływ na ilości alkoholu metylowego otrzymywanego w wyniku rozkładowej destylacji.

Z dalszej analizy tych reakcji widać, że przy powstawaniu alkoholu metylowego następuje zmniejszenie objętości układu (np. 3 mole substratów dają 1 mol produktu). Wobec tego, w myśl zasady Le Cheteliera — Brauna, ciśnienie będzie sprzyjało powstawaniu alkoholu metylowego. Wiadomo również, że ilość cząsteczek alkoholu metylowego, która ulegnie rozkładowi, zależna jest od czasu jego przebywania w niegodnych warunkach, a więc czas przebywania alkoholu metylowego w retorcie będzie także wywierał wpływ na wydajność.

Z kolei rozpatrzone zostaną reakcje, którym może podlegać kwas octowy w warunkach panujących w retorcie w czasie termicznego rozkładu drewna:



Kwas octowy może powstawać również w rezultacie reakcji wtórnych np. z alkoholu metylowego:



Wszystkie te reakcje powstawania CH_3COOH zachodzą z wydzielaniem ciepła i zmniejszeniem objętości. Zostały one sprawdzone praktycznie.

Przy odpowiednio dobranych warunkach procesu, a więc temperaturze, ciśnieniu i katalizatorach wydajność produktów tych reakcji jest duża. W warunkach panujących w retorcie wymienione czynniki są na tyle korzystne, że reakcje powyższe mają praktyczne znaczenie dla procesu.

Na podstawie podanych reakcji można wywnioskować, że trwałość kwasu octowego w wysokich temperaturach wzrasta ze zwiększeniem zawartości CO , CH_4 , C_2H_4 i H_2O w fazie gazowej, gdyż jak wynika z reakcji są to związki z którymi znajduje się on w stanie równowagi.

Analizując omówione reakcje i warunki w jakich one zachodzą oraz prawa fizyko-chemiczne nimi rządzące stwierdzić można, że w celu zwiększenia wydajności kwasu octowego i alkoholu metylowego w procesie rozkładowej destylacji należałoby:

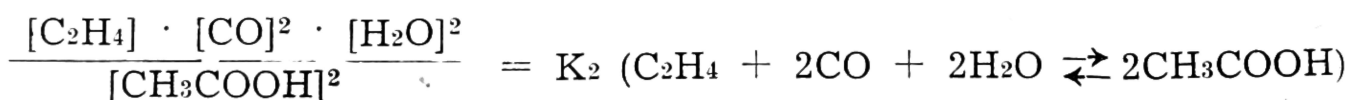
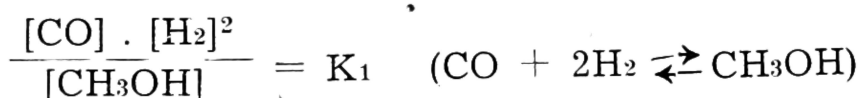
1) przesunąć równowagę reakcji, którym podlegają kwas octowy i alkohol metylowy w kierunku powstawania tych związków,

2) obniżyć temperaturę w retorcie w okresie powstawania kwasu octowego i alkoholu metylowego,

3) skrócić czas przebywania kwasu octowego i alkoholu metylowego w niedogodnych dla nich warunkach w retorcie.

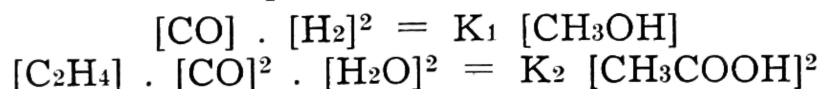
Te trzy warunki można spełnić, wprowadzając w odpowiednim okresie termicznego rozkładu drewna i w odpowiednim stosunku ilościowym, który można wyliczyć, gazy niekondensujące oraz parę wodną, ogrzane do określonej temperatury. Spowodują one przyspieszenie przejścia kwasu octowego i alkoholu metylowego z retorty do chłodnicy, a więc skrócą czas przebywania tych związków w warunkach sprzyjających ich rozkładowi. Wprowadzenie ich spowoduje również złagodzenie temperatury w retorcie, co jak poprzednio wykazano, zmniejszy możliwości rozkładu alkoholu metylowego i kwasu octowego. Gazy niekondensujące składają się z cząsteczek CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ i H₂, czyli produktów rozkładu kwasu octowego i alkoholu metylowego, z którymi pozostają w równowadze. Wobec tego, przez wprowadzenie gazów niekondensujących i pary wodnej zwiększa się stężenie produktów rozkładu kwasu octowego i metanolu, a więc przesuną się równowagę reakcji w kierunku powstawania tych związków.

W danych warunkach ciśnienia i temperatury stosunek iloczynu ze stężenia produktów do iloczynu stężenia substratów jest wartością stałą, w myśl równania:



Wraz ze zwiększeniem stężenia produktów rozkładu kwasu octowego i alkoholu metylowego musi zwiększyć się stężenie kwasu octowego i alkoholu metylowego, aby stosunek tych iloczynów pozostał bez zmiany.

Podane równania można przedstawić jeszcze w formie następującej:



Z powyższego wynika, że stężenie kwasu octowego i alkoholu metylowego jest proporcjonalne do stężenia produktów ich rozkładu, a więc gazów niekondensujących i pary wodnej. Stąd wniosek, że przez zwiększenie stężenia gazów niekondensujących i pary wodnej zwiększa się proporcjonalnie stężenie kwasu octowego i alkoholu metylowego, a tym samym ich wydajność.

Wpływu tego nie można wyliczyć ściśle ilościowo z podanych równań dlatego, że w warunkach termicznego rozkładu drewna, jak już wspomniano, do stanu równowagi nie dochodzi. Niemniej jednak, wpływ stężenia gazów niekondensujących i pary wodnej jest tak duży, że warto go wykorzystać w praktyce. Założywszy sobie maksymalne ilości CH₃COOH i CH₃OH, jakie mogą powstawać w procesie rozkładowej destylacji drewna, po obliczeniu stałych równowagi można będzie obliczyć

z pewnym nadmiarem, ile pary wodnej i gazów niekondensujących należy doprowadzić, aby całość powstającego CH_3COOH i CH_3OH zabezpieczyć przed rozkładem.

Jeżeli zwiększenie wydajności kwasu octowego i alkoholu metyloвого jest spowodowane przesunięciem równowagi przez parę wodną i gazy niekondensujące, np. w myśl równania

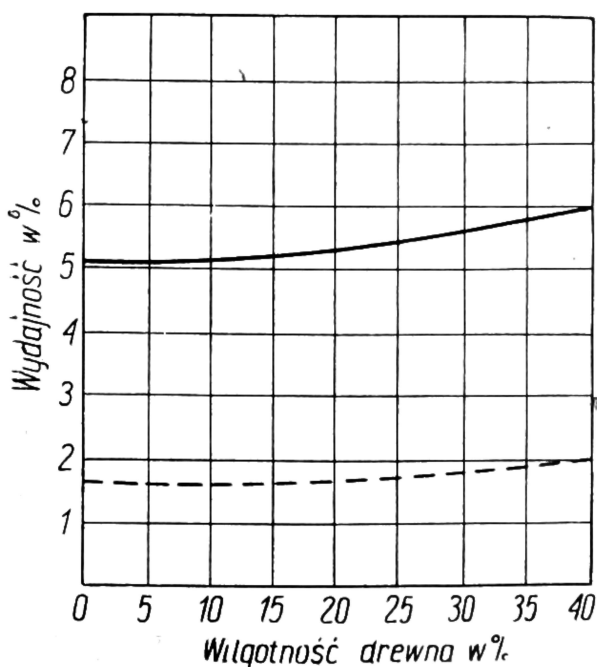


to można wyjaśnić i inne jeszcze zjawisko, wielokrotnie już potwierdzone badaniami uczonych różnych krajów oraz badaniami przeprowadzonymi przed kilku laty w Instytucie Technologii Drewna, a mianowicie wpływ wilgotności drewna stosowanego do rozkładowej destylacji na wydajność kwasu octowego i alkoholu metylowego.

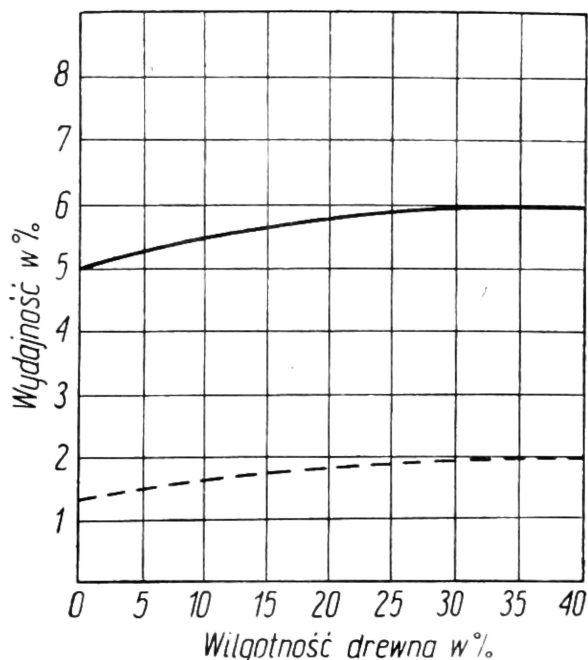
Termiczny rozkład drewna nie następuje równomiernie w całej retorcie, a nawet w całym oddzielnym polanie. Dlatego gdy pewna część drewna ulega już rozkładowi, inna jego część dopiero wysycha. Wobec tego, niemal przez cały czas trwania tej części procesu, w której powstaje kwas octowy i alkohol metylowy, z wilgotnego drewna odparowuje do strefy reakcji woda, która może spełniać rolę czynnika przesuwającego równowagę reakcji.

Wpływ pary wodnej na przesunięcie równowagi reakcji musi być proporcjonalny do jej stężenia.

Ponieważ ilość pary wodnej, a więc i jej stężenie w retorcie, będzie proporcjonalne do wilgotności drewna, wpływ pary wodnej na wydajność kwasu octowego i metanolu musi być również proporcjonalny do wilgotności drewna poddawanego rozkładowi. I istotnie, wydajność kwasu octowego i alkoholu metylowego w granicach błędu doświadczalnego jest proporcjonalna do wilgotności drewna (ryc. 1, 2).



Ryc. 1. Zależność wydajności kwasów i alkoholu metylowego od wilgotności drewna brzoźowego. Kwasy —, alkohol metylowy - - -



Ryc. 2. Zależność wydajności kwasów i alkoholu metylowego od wilgotności drewna bukowego. Kwasy —, alkohol metylowy - - -

Jak wynika z badań, wpływ wilgotności drewna na wydajność kwasu octowego i alkoholu metylowego nie jest tak duży, jakby należało się spodziewać w wypadku przesuwania się równowagi, ale można wyjaśnić to tym, że większość wody oddestylowuje z drewna jeszcze zanim zaczyna powstawać kwas octowy, tak że tylko pewna część wody zawartej w drewnie (proporcjonalna do wilgotności drewna) może oddziaływać na przesunięcie równowagi. Jest to ta część wody, która odparowuje wówczas, gdy z innych partii drewna drogą rozkładu powstaje już kwas octowy i metanol.

Opierając się na omówionych wnioskach wyciągniętych z podanej podbudowy teoretycznej, opracowano nowy sposób-przeprowadzania technologicznego procesu rozkładowej destylacji drewna w retortach, przy zastosowaniu gazów niekondensujących oraz pary wodnej. Już od roku w Fabryce Suchej Destylacji Drewna w Gryfinie prowadzono próby rozkładowej destylacji z doprowadzeniem pary wodnej w okresie reakcji egzotermicznej (ze względu na pewne trudności techniczne nie wprowadzano w tym czasie gazów niekondensujących). Wpływ tylko tego jednego czynnika okazał się już tak duży, że wydajność kwasu octowego z 1 mp drewna wzrosła o około 2 kg, czyli o około 11% w stosunku do wydajności poprzedniej, co w ciągu jednego roku przyniosło fabryce około 2 000 000 zł zysku.

Wydajność alkoholu metylowego przy zastosowaniu pary wodnej wzrosła o około 0,5 kg z 1 mp drewna, tzn. o prawie 9%. Zysk roczny z tego tytułu wyniósł około 50 000 zł. Ogólny zysk roczny fabryki z zastosowania pary wodnej, wliczając uzyskaną przy tym oszczędność drewna, wyniósł ponad 2,5 miliona zł. ¹⁾

W dniach od 5 do 9 listopada 1956 r. przeprowadzono w fabryce w Gryfinie komisyjne próby zastosowania pary wodnej i gazów niekondensujących w myśl nowoopracowanego procesu technologicznego.

Uzyskano bardzo korzystne wyniki. Wzrost wydajności kwasu octowego wyniósł 24,8% wydajności starego procesu produkcyjnego, wzrost wydajności metanolu wyniósł 35,0%. Ponieważ próby prowadzone były w dość prymitywnych warunkach cyfry te nie są jeszcze całkowicie miarodajne.

W dotychczasowym procesie termicznego rozkładu drewna rozróżniało się trzy zasadnicze okresy.

1. Okres suszenia drewna w retorcie. Produkty suszenia wprowadzane były do atmosfery.

2. Okres termicznego rozkładu drewna. Produkty ochładzano i odbierano do przerobu.

3. Okres wyżarzania węgla.

W tym ostatnim okresie, w jego fazie końcowej wprowadzono parę wodną w celu usunięcia gazów niekondensujących, zapalających się po otwarciu retorty.

Granicy pomiędzy pierwszym i drugim okresem nie można w tym procesie ustalić, ponieważ drewno suszone w tych warunkach wysycha nierównomiernie. Początkowo wysychają partie zewnętrzne, a przede-

¹⁾ Dane te zostały zaczerpnięte ze sprawozdań fabryki.

wszystkim leżące na samym dnie wózka. Podczas gdy drewno wewnątrz wózka nie zdążyło jeszcze wyschnąć, a często nawet dostatecznie się ogrzać, partie zewnętrzne ulegają już rozkładowi. Pociąga to za sobą pewne straty kwasu octowego i alkoholu metylowego, ponieważ wszystkie powstające w tym okresie związki wraz z parą wodną zostają wprowadzone do atmosfery.

W okresie drugim, szczególnie po rozpoczęciu się reakcji egzotermicznej, gdy temperatura w retorcie szybko wzrasta, istniejące warunki sprzyjają rozkładowi kwasu octowego i alkoholu metylowego na gazy niekondensujące i wodę.

W nowym, proponowanym procesie rozróżnia się także trzy zasadnicze okresy z tą różnicą, że okresy te mają inny przebieg. Wszystkie produkty otrzymywane w czasie trwania tych trzech okresów będą odprowadzane do kondensacji.

Okres pierwszy charakteryzuje się suszeniem drewna oraz syntezą kwasu octowego i alkoholu metylowego (zapoczątkowanie rozkładu drewna).

Okres drugi charakteryzuje się rozkładem termicznym drewna, przy jednoczesnym zabezpieczeniu kwasu octowego i alkoholu metylowego przed rozkładem.

Okres trzeci charakteryzuje się syntezą kwasu octowego i alkoholu metylowego.

Okres pierwszy trwać będzie do chwili uzyskania w retorcie temperatury 250°C . Zakładając, że ilość wody odparowywanej z drewna, począwszy od temperatury 100°C , jest w retorcie mniej więcej równomierna, można obliczyć ilość pary wodnej, wydzielającej się w jednostce czasu z ładunku drewna. Znając tę wielkość, można na podstawie równania równowagi określić ilość gazów niekondensujących, które należy w tym okresie doprowadzić do retorty, aby w mieszaninie z parą wodną odpowiadały one składowi ilościowemu produktów rozkładu kwasu octowego i alkoholu metylowego. W połowie pierwszego okresu należy wprowadzać gazy niekondensujące o temperaturze 250°C , w ilości $150\text{ m}^3/\text{godz.}$, dla retorty o pojemności 17,5 mp. drewna. Umożliwia to szybkie ogrzanie całej masy drewna do pożądanej temperatury, przyspieszając wysuszenie go i zapoczątkowanie reakcji egzotermicznej.

W okresie drugim, wprowadza się do retorty gazy niekondensujące o temperaturze 270°C w ilości $100\text{ m}^3/\text{godz.}$ oraz parę wodną o tej samej temperaturze w ilości $50\text{ kg}/\text{godz.}$ Poza przesunięciem równowagi reakcji, para wodna i gazy niekondensujące łagodzą temperaturę w retorcie oraz przyspieszają przejście powstających związków z retorty do chłodnicy.

W okresie trzecim — wyżarzania węgla, wprowadza się gazy niekondensujące o możliwie jak najwyższej temperaturze, w ilości $100\text{ m}^3/\text{godz.}$ i parę wodną w ilości $70\text{ kg}/\text{godz.}$ Pół godziny przed zakończeniem procesu wyżarzania przerywa się doprowadzanie gazów niekondensujących, a doprowadza się tylko parę wodną, celem polepszenia jakości węgla drzewnego (przez zmniejszenie zawartości części lotnych) oraz wyparcia gazów niekondensujących z retorty.

Ten nowy proces technologiczny nie tylko zwiększa wydajność kwasu octowego i alkoholu metylowego oraz polepsza jakość węgla drzewnego,

ale na skutek szybkiej cyrkulacji rozgrzanych gazów wybitnie przyspiesza okres suszenia drewna w retorcie, co w konsekwencji powoduje zwiększenie przepustowości retorty. W wyniku zastosowania nowego procesu termicznego rozkładu drewna zyskuje się nie tylko na wydajności produktów, ale i na czasie, a tym samym oszczędza się energię cieplną potrzebną do ogrzewania retorty. Wprowadzanie gazów niekondensujących i pary wodnej było dawniej również stosowane. Ponieważ jednak nie było podbudowy teoretycznej, która uzasadniałaby i pozwalała ustalić warunki optymalnego przebiegu procesu, doprowadzano gazy i parę wodną w nieodpowiednich ilościach oraz w nieodpowiednich okresach procesu, co nie mogło zapewnić najkorzystniejszych warunków równowagi, poza tym temperatura doprowadzanych par i gazów była niewłaściwa, a często wręcz szkodliwa, w związku z czym nie uzyskiwano właściwych efektów. Dlatego system ten dotąd nie został rozpowszechniony.

WNIOSKI

1. Możliwe jest kierowanie procesem rozkładowej destylacji drewna w taki sposób, aby została zwiększona wydajność poszczególnych pożądaných produktów.

2. Zwiększenie wydajności kwasu octowego oraz alkoholu metylowego na podstawie rozważań teoretycznych, popartych praktyką, można uzyskać przez:

a) przesunięcie równowagi reakcji (powstawanie \rightleftharpoons rozpad) kwasu octowego i alkoholu metylowego w kierunku ich powstawania,

b) pewne złagodzenie obniżenia temperatury w okresie powstawania tych związków,

c) skrócenie czasu przebywania produktów w wysokiej temperaturze panującej w retorcie.

Warunki te będą spełnione, jeżeli do retorty wprowadzone zostaną w okresie najintensywniejszego powstawania kwasu octowego i metanolu, gazy niekondensujące oraz para wodna o odpowiedniej temperaturze i w odpowiednich ilościach.

Z Zakładu Chemicznej Technologii
Drewna