

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 89 (1).

IZDAN 1 NOVEMBRA 1940

## PATENTNI SPIS BR. 16247

Chemische Fabrik Löwenberg Dr Warth & Co., Löwenberg (Šleska), Nemačka.

Postupak za hidrolizu celuloze.

Prijava od 10 marta 1939.

Važi od 1 februara 1940.

Već je poznato da se celuloza korisno može izložiti hidrolizi, na taj način, što se suspendira u kakvoj organskoj tečnosti (sredstvu za lebdenje) i zatim se uvodi gasoviti halogeno-vodonik u datom slučaju pod pritiskom. Postupak po ovom pronalasku odnosi se na poboljšanja ovog metoda rada.

Jedan od važnih zadataka kod hidrolize celuloze sastoji se u tome, da se proces rastavljanja ubrza i da se obezbedi velika dobit čvrstog šećera u stanju za upotrebu. Prijavilac je sad učinio iznenađujuće zapažanje da je korisno, da se sirovina, koja sadrži celuloze i koja treba da se tretira po postupku navedenom u uvodu, prethodno polaže u toplu vodu. Po tretiranju vodom preuzima se celishodno dalje prethodno tretiranje hlorom i sumpordioksidom.

Do sada je kod ošeceravanja materija, koje sadrže celuloze, bilo uobičajeno, da se polazi od takvog drveta, koje je bilo ili šumski vlažno ili prethodno osušeno. Naročito se polagalo na prethodno sušenje, pošto je zastupano gledište, da prethodno osušeni materijal koji sadrži celuloze, n. pr. drvo, bolje prima materijal za sastavljanje no vlažan materijal i da se stoga može brže i potpunije rastavljati. U svakom slučaju se smatralo, da je kod upotrebe n. pr. šumskog drveta dopušteno, da se upotrebljuje šumski vlažno drvo.

Sad je nadeno, da rastavljanje materijala koji sadrži celuloze, n. pr. drveta, u cilju ošeceravanja, teče znatno povoljnije tada, kad se ove materije pre rastavljanja izlažu znatnom bubrenju.

Sad je nadeno, da se proces hidrolize materija koje sadrže celuloze, n. pr. drveta, većinom ne vrši tako brzo i potpuno, kao što bi ovo moglo da se očekuje teorijski. Kao razlog za ovo usporenje hidrolize i nepotpunog ostvarivanja reakcije su pored drugih uticaja nađeni i uticaji uvlačenog vazduha u trahealne (cevaste) elemente i celulozni materija koje se nalaze između dve ćelije n. pr. drveta. U ovim tesnim odnosno kapilarnim šupljinama nalazeći se mali stubovi vazduha stavljaju nasuprot njihovom suzbijanju znatan otpor, i kod hidrolize tečnost ne uspeva, da prodre do ovih mesta. Mora dakle onaj materijal, koji je između ostaloga ispunjen i vazдушnim mehurićima da se sačuva od ošeceravanja.

Time sad, što se materije koje sadrže celuloze, n. pr. drvo, izlažu znatnom bubrenju suzbijaju se između ostaloga i na ovaj način vazdušni mehurići iz cevastih elemenata i mestu između dve ćelije i time se ova mesta ostavljaju slobodna za napad tečnosti za rastavljanje.

Ali kod ovog bubrenja nije važno samo suzbijanje vazдушnih mehurova; natapanje drveta vodom odnosno sredstvima za ostvarenje suspenzije ili rastvorima olakšava šta više i prodiranje tečnosti za rastavljanje ka svima potrebnim mestima.

Ovo bubrenje materijala koji sadrži celuloze, n. pr. drveta, pre rastavljanja može se sad preduzimati na taj način, što se ovaj materijal polaže u vodu i pušta se da voda deluje za odgovarajuće vreme. Znatno se brže obavlja ovaj proces tada, kad se prirodno bubrenje potpomaže time, što se vo-

da trajno održava toplom. Na primer kod bubrenja drvenog praha je celishodno, da se ovaj sirovi materijal zameša u kljuk u vodi i da se jednovremeno pari. Ali se parenje može sprovesti i bez prethodnog zamešavanja u kljuk u vodi ili kakvoj drugoj tečnosti.

Umesto vode može se na primer upotrebiti i razblažena hlorovodonična kiselina. Ovo se bubrenje razblaženom hlorovodoničnom kiselinom može vršiti pomoću polaganja početnog materijala u tečnost ili i time, što se sirovi materijal na primer razastire na sita i t. sl. u tankom sloju i razblažena se hlorovodonična kiselina razbija u oblik sitne magle.

Postupak po pronalasku ipak niukoliko nije ograničen na ovo malo pomenutih tečnosti. Za ovo su šta više podesna sredstva svih vrsta za bubrenje.

U mnogim slučajevima drvo upotrebjeno na primer kao početni materijal sadrži organske smole i t. sl. Ako ove smole ostanu sadržane u ovom početnom materijalu, to kasnije uticanje hlorovodonične kiseline, pri hidrolizi materija koje sadrže celuloze, na ove smole vodi ka produktima degradovanja, kao n. pr. ka supstancama koje sadrže pinena, koje ometaju hidrolizu. Rastavljanje ovih celuloznih materija ipak ne sme nikako da se vrši hlorovodoničnom kiselinom. Mogu za ovo šta više biti upotrebljeni i drugi halogenovodonići. Ali je u svima slučajevima prethodno tretiranje celuloznih substanci podjednako korisno.

Da bi se sad ove organske smole uklonile, po pronalasku se upotrebljuju takve tečnosti, koje ove smole rastvaraju i zatim izvode bubrenje početnog materijala. Ali može u datom slučaju da se i uklanjanje smola vrši na poznat način pomoću kakvog podesnog rastvornog sredstva i da se po tome bubrenje izvodi pomoću kakve druge tečnosti.

U svima ovim slučajevima se postiže ubrzano bubrenje materijala koji sadrži celuloze.

Ovo bubrenje može još biti potpomoognuto time, što se početni materijal izlaže prethodnom tretiranju hlorom i/ili sumpordioksidom. Ako se za ovo upotrebi hlor sam za sebe, to se pomoću vode upotrebijene po tome za bubrenje obrazuje razblažena hlorovodonična kiselina. Sumpordioksid sam za sebe ima opet to preimućstvo, da priprema hidrolizu. Ako se ipak upotrebi prethodno tretiranje početnog materijala sa gasovitim hlorom i sa gasovitim sumpordioksidom, to pri kasnijem bubrenju u vodi postaje sumporna kiselina,

koja ostvaruje ubrzanje bubrenja i po tome isto, kao i hlorovodonična kiselina, prouzrokuje hidrolizu celuloze u početnom materijalu.

Trajanje rastavljanja može dalje biti smanjeno, kad se upotrebljuju sredstva za ostvarenje suspenzije, koja imaju mali površinski napon. U datom slučaju može se površinski napon smanjiti dodatkom flotacionih sredstava npr. metilcikloheksanol ili se mogu upotrebiti i sredstva za kvašenje. Korisno je, da se radi sa emulzijama sredstava za ostvarenje suspenzije i halogenovodonične kiseline.

Važno je dalje, da upotrebljene tečnosti odnosno rastvori imaju odgovarajuću specifičnu težinu. Ova specifična težina mora biti tako velika, da materije koje sadrže celuloze i koje treba da se rastavljaju u ovima lebde. Na primer može specifična težina kod prerade drveta sa specifičnom težinom od 1,15 iznositi približno 1,10.

Ove organske tečnosti odnosno rastvori ne smeju dalje primati halogenovodoničke osim toga ne smeju ni rastvarati ni šećer, niti primati vodu niti dalje smeju napadati celulozu.

Ove tečnosti odnosno rastvori treba stoga da samo kvase materijal koji treba da se izlaže hidrolizi.

Sa vodom ne smeju obrazovati nikakve trajne emulzije, ali se može ipak pokazati kao podesno, da se emulzije proizvode privremeno. Kod spravljanja kakve podesne tečnosti se stoga postupa na taj način, što se na primer benzolni ugljovodonik sa tečnostima sa višom tačkom ključanja, koje imaju višu specifičnu težinu, kao n. pr. tetrahidronaftalin odnosno dekahidronaftalin i tetrahlorigljenik, meša i ovoj se smeši dodaje jedno od poznatih sredstava za kvašenje, kao što se n. pr. ova upotrebljuju u tekstilnoj industriji, n. pr. metilheksalin. Ovaj dodatak, koji znatno povećava sposobnost za kvašenje kod tečnosti, ima osim toga cilj, da specifičnu težinu tečnosti prilagodi specifičnoj težini materijala koji sadrži celuloze i koji treba da se rastavlja. Promene specifične težine u toku procesa se preduzimaju daljim dodatcima, koji povećavaju odnosno snižuju specifičnu težinu.

Sad se pomoću halogene vodonične kiseline koja ostvaruje rastavljanje ostvaruje emulzija sa ovim sredstvima za ostvarenje suspenzije. Ako se zatim u ovu emulziju unese materijal koji sadrži celuloze i koji treba da se rastavlja, to se emulzija razlaže. Celishodno je dalje, da se u ovu prethodno spravljenju emulziju uvodi koncentrisani halogenovodonik ili u vidu gasa ili kao tečnost.

Dalje je potrebno, da se prema postupcima opisanim u uvodu dobiveni produkti rastavljaju na jednostavan način. Uz to se može celishodno služiti obrazovanjem emulzije. Pre uvođenja hidrolize ostvaruje se emulzija dve tečnosti, koje se same sobom razlažu pri obavljanju postupka i obrazovanjem slojeva se izvodi odvajanje čvrstih materijala od šećernog rastvora. U jednom se sloju nalazi tada ukupan šećer, a u drugom lignin, koji se može filtriranjem ili na proizvoljan drugi podesan način lako odvojiti od sredstva za ostvarenje suspenzije.

Po pronalasku se sad upotrebljuje više tečnosti, koje su u stanju, da izvedu selektivno odvajanje produkata koji postaju pri toku procesa. Pri tome se postupa na taj način, što se ovim tečnostima dodaju sredstva za emulgisanje i pomoću halogenovodonične kiseline se ostvaruje kakva emulzija. U ovu se emulziju unosi u datom slučaju prethodno osušeni celulozni materijal. Ovaj materijal deluje oduzimajući vodu i stoga razara postojeću emulziju, koja se zatim sama razlaže u dve faze. Kao kiselina, koja se upotrebljuje za dobijanje ove emulzije, uzima se onaj produkt, koji se pri sušenju ispranog šećernog rastvora dobija u podesnim aparatima za sušenje kao faza u vidu pare. Ova se para pretvara u tečno stanje pomoću kondenzovanja i upotrebljuje se ovaj kondenzat za spravljanje emulzije. Tečnost, u kojoj se vrši rastavljanje, može n. pr. biti i tako spravljena, da se ostvaruje emulzija iz vode i organskih materija koje ne rastvaraju halogenovodonik, i u ovu emulziju uvedi gasoviti halogenovodonik. Ova je emulzija pre svega postojana i raspada se pri uvođenju kakvog sredstva koje razara emulziju i koje može n. pr. biti materija koja sadrži celuloze i koja treba da se rastavlja, na primer drvo.

Kao sredstvo za ostvarenje suspenzije dolaze na primer u obzir tetrahlorugljenik ili benzin. Mogu se takođe mešati i obe pomenute tečnosti i to korisno u kakvom odnosu od 125 delova tetrahlorugljenika prema 100 delova benzina. I dekahidronaftalin je podesan kao sredstvo za lebdenje. Kao druga faza upotrebljuje se 30%-na hlorovodonična kiselina, koja se emulgiše sa sredstvom za ostvarenje suspenzije. Obrazovanje emulzije se potpomaže, kad se smeši doda približno 1% heksahidrofenaol i dejstvo kvašenja može biti povećano dodatkom od 1—1,5% heksahidro metoksi-benzola.

Odvajanje reakcionih produkata može se izbeći time, što se odmah od početka biraju početne materije bez lignina. Ako

se na primer polazi od smrekovog praha, dobija se kao konačni produkt smeša lignina šećera i sredstva za lebdenje. Iz ove čvrste smeše može na po sebi poznat način biti izdvojea rastvaranjem šećer odnosno glikoza. Koliko su u ovom slučaju velike količine koje treba da se ekstrahuju, izlazi iz činjenice, da na primer četinarsko drvo, koje se višestruko upotrebljuje za dobijanje šećera, sadrži 30% i više ligninskih materija.

Sad se pokazalo, da je u mnogim slučajevima korisnije, da se polazi od takvih sirovina koje sadrže celuloze, koje sadrže samo malo količine ligninske substance. Kod upotrebe ovog početnog materijala nije potrebno, da se iz dobijane smeše lignina i šećera ekstrahuje šećer odnosno glikoza.

Ovaj način rada ima osim toga to preimućstvo, da se za dobijanje šećera mogu upotrebiti takve materije, koje su sada bile neupotrebljive i čak šta više ili manje predstavljale otpatke.

Na primer za ovo je podesno krompirno lišće, koje je do sada u većini slučajeva bilo sagorevano na poljima, a pepeo od ovoga sadržao samo male količine organskih soli koje su se mogle upotrebiti za dubrenje zemljišta. Po brižljivom ocenjivanju iznosi dobit krompirnog lišća koje se može upotrebiti za dobijanje šećera u Nemačkoj državi godišnje približno 1 milion tona suvog materijala. Ova količina može dakle po postupku po pronalasku biti upotrebljena za dobijanje važnih materija.

Postupak po pronalasku ipak nije ograničen samo na ovo krompirno lišće. Mogu šta više za ovo biti na primer upotrebljeni i otpatci iz predionica pamuka, koji su isto tako podesni za ošećeravanje.

Postupak se ipak ne zasniva samo na iskorišćenju do sada neupotrebljenih otpadaka, već je njegovom pomoću više moguće, da se na daleko jednostavniji način sprovodi ošećeravanje i pri tome da se željeni konačni proizvodi dobiju ekonomnije. Postupak je podesan, kao što je pomenuto da se primeni naročito kod takvih slučajeva, kod kojih se želi dobijanje samo malih količina ligninske substance.

Dobro odvajanje reakcionih produkata može se postići, ako se, dokle god su ovi još raspodeljeni u sredstvu za lebdenje, tretira kakvim rastvornim sredstvom. Kod hidrolize se pokazivala katkada teškoća, da se dobijajući se šećer odvaja od sredstva za lebdenje, pošto se obrazuju srazmerno postojeane emulzije, odnosno suspenzije. Neka je ipak istaknuto, da pri tome ipak nisu u pitanju emulzije ili suspenzije u

običnom smislu. Šta više je utvrđeno, da pojedini deliči materija koje sadrže celuloze izloženi hidrolizi imaju sledeći sastav:

U unutrašnjosti pojedinih deliča nalazi se nepromenjeni lignin, i oko ovog ligninskog jezgra se nalazi izvestan nanos (bedem) šećera obrazovanog hidrolizom. Na ovom bedemu od šećera opet leži prionuto adsorptivno ili absorptivno čvrsto držani sloj sredstva za lebdenje. Kad se sad usled hidrolize postali šećer treba da izdvoji iz smeše, potrebno je, da se adsorbavano odnosno absorbavano sredstvo za lebdenje udali od pojedinih deliča, da bi se oslobodio šećer i da bi se omogućilo i odvajanje lignina.

Po pronalasku se sad razlaganje ovih emulzija i suspenzija i sa tome u vezi odvajanje šećera postalog hidrolizom tako preduzima, da se na smešu koja treba da se razloži, pušta da utiče sredstvo za pranje, kao n. pr. voda. Ova sredstva za pranje mogu biti hladna ili topla i mogu na primer biti i kisele tečnosti.

Upotrebljeno sredstvo za pranje odvaja ove suspenzije, i mora biti tako izvedeno, da može rastvarati šećer i takođe i kiselinu upotrebljenu za hidrolizu.

Količine sredstva za pranje koje treba da se upotrebe i njegova temperatura zavise od toga, kakav sastav ima suspenzija koja treba da se razlaže i kako treba dalje da se prerađuju rastvori koji se dobijaju pri odvajanju.

Ako se na primer kao sredstvo za pranje upotrebi voda, to se mora kod upotrebljene količine voditi računa o tome, da li se pri hidrolizi dobiveni šećer želi da dobije u suvom obliku ili kao hranljivi rastvor za mikroorganizme. Ako treba da se dobije čvrst šećer, to se upotrebljavaju samo male količine vode; ako se pak želi kakav hranljivi rastvor, to može naravno količina vode biti znatno veća. Ali je od ovih raznih količina zavisna i temperatura upotrebljenog sredstva za pranje, n. pr. vode.

Pri temperaturama iznad 40° C se naime šećer napada u prisustvu kiseline. Ako je dakle količina sredstva za pranje mala, to se njegova temperatura mora nalaziti ispod ove granične temperature. Ako se naprotiv radi sa većim količinama sredstva za pranje, to nije prinudeno, da se upotrebljavaju više temperature, jer pri dobivenom jakom razblaženju više ne nastupa raspadanje.

Dobro razlaganje suspenzije je potrebno takođe i stoga, jer je odsutnost kiseline naročito tada važna, kad se šećer želi da dobije u čvrstom obliku. Ako se naime šećer suši pri višim temperaturama u pri-

sustvu kiseline, to se neizbežno primećuje karamelizovanje. Dobiveni proizvod je tada delimično raspadnut i crno obojen.

Ali potpuno otklanjanje kiseline pre odvajanja nije potrebno, kad se ovo sušenje treba da sprovodi pri jednoj takvoj temperaturi, koja se nalazi ispod temperature raspadanja šećera. Ovo je na primer naročito tada slučaj, kad se rastvor isparava uz upotrebu vrele vazdušne struje kretane velikom brzinom, kao što je ovo između ostalog slučaj u Krauseovom sušaču i t. sl. Brzim isparavanjem u takvim uređajima se temperatura veoma jako snižava i stoga se nalazi znatno ispod pomenute temperature raspadanja.

Dodavanje sredstva za pranje ka emulzijama i suspenzijama koje treba da se razlažu može se po pronalasku vršiti na primer na taj način, što se sredstvo za pranje i smeša koja treba da se razlaže vode u suprotnom strujanju. Smer obe ove struje zavisi od specifičnih težina smeše i sredstva za pranje. Kod raspadanja koje se usled toga vrši uklanjanja se sloj sredstava za lebdenje koji obrazuje omotač deliča i rastvara se šećer. Razlaganje se pri tome vrši na osnovu razlike specifične težine.

Odvajanje se može još upotpuniti time, što se tako razložena smeša pušta da protiče kroz kakav uređaj za sušenje, kao n. pr. sito sa sitnim rupama i/ili kakvo filtrirajuće platno odnosno cediljku. Ovde se može tada u datom slučaju naknadno prati se povećavajućim se količinama sredstava za pranje. Ostatci hidroliziranih materijala koje sadrže celuloze se pri tome zadržavaju. Umesto kakvog filtra može se upotrebiti i kakva centrifuga, kroz koju razložena smeša teče i u kojoj se na poznat način ostatci hidroliziranih materija koje sadrže celuloze odvajaju od suspendiranih delova potpuno slobodnog šećernog rastvora.

Najzad mora šećerni rastvor prevreti što je moguće korisnije. U ovom se cilju  $pH$  — vrednost podešava uz jednovremeno razblažavanje na 3—6, pri čemu se amonijak uvodi kao rastvor ili u vidu gasa. Dodavanjem amonijaka se uz neutralisanje kiseline obrazuje odgovarajuće halogenamonium-jedinjenje. Na primer ovo je salmiak tada, kad je za rastavljanje upotrebljena hlorovodonična kiselina ili amonijumfluorid, kad se rastavljanje vršilo fluorovodonikom. Halogenamonium-jedinjenje obrazuje anorganski izvor azota za razvijanje mikroorganizama.

Kao mikroorganizmi za ostvarenje pomenutih rastvora dolaze u prvom redu u obzir tako zvani divlji kvasci, Turula-vrste, koji pri  $pH$ -vrednosti od 3 do 6 imaju

optimalnu snagu u ovim rastvorima. Dalje uspeva takođe, da se butilalkoholnim izazivačima vrenja postižu izvrsni rezultati. Takve anaerobne bakterije daju na primer i aceton. Najzad mogu se takođe upotrebiti i aspergillacee, koje na primer daju limunovu kiselinu.

Već je predlagano, da se za dobijanje kvasca iz šećernog rastvora druge vrste radi u prisustvu amonijum-jedinjenja kao izvora azota, no ipak se moralo kod starijeg postupka ići obilaznim putem preko alkalne reakcije, a to je mera koje ovaj postupak nema.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za hidrolizu sirovina koje sadrže celuloze tretiranjem pomoću halogenovodonika u kakvom sredstvu za lebdenje, u datom slučaju pod pritiskom, naznačen time, što se sirovina, n. pr. drvo, pre rastavljanja polaže u toplu vodu.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se sirovina koja sadrži celuloze po polaganju u toplu vodu i pre rastavljanja tretira hlorom i sumpordioksidom ili jednim od ova dva gasa.

3. Postupak za hidrolizu sirovina koje sadrže celuloze tretiranjem halogenovodonikom u kakvom sredstvu za lebdenje u datom slučaju pod pritiskom, naznačen time, što se kao sredstvo za lebdenje, u kojem se raspodeljuje materijal koji sadrži celuloze i koji treba da se rastvara, upotrebljuju tečnosti, odnosno rastvori, koji imaju niski površinski napon.

4. Postupak po zahtevu 3, naznačen time, što se sredstvu za lebdenje dodaju flokaciona sredstva.

5. Postupak po zahtevu 3 do 4, naznačen time, što se sredstvu za lebdenje dodaje sredstvo za vlaženje.

6. Postupak po zahtevu 3 do 5, nazna-

čen time, što se pre uvođenja sirovine koja sadrži celuloze u sredstvo za lebdenje sa vodom ili vodenim rastvorima ostvaruje privremeno održljiva emulzija između sredstva za lebdenje i vode ili rastvora.

7. Postupak po zahtevu 3 do 6, naznačen time, što se u emulziju uvodi halogenovodonik u gasovitom obliku.

8. Postupak po zahtevu 6 do 7, naznačen time, što se upotrebljuje kakva emulzija dveju tečnosti, koja pri razlaganju obrazovanjem sloja ostvaruje odvajanje lignina od šećernog rastvora.

9. Postupak po zahtevu 6 do 8, naznačen time, što se obrazovanje emulzije iz dveju tečnosti potpomaže pomoću sredstva za emulgisiranje.

10. Postupak po zahtevu 6 do 9, naznačen time, što se kao druga faza upotrebljuje halogenovodonična kiselina, koja se dobija pri sušenju šećernog rastvora.

11. Postupak za hidrolizu sirovina koje sadrže celuloze pomoću tretiranja halogenovodonikom u kakvom sredstvu za lebdenje, u datom slučaju pod pritiskom, naznačen time, što se upotrebljuje kakav početni materijal koji je praktično slobodan od lignina, n. pr. lišće od krompira.

12. Postupak po hidrolizu sirovina koje sadrže celuloze tretiranjem halogenovodonikom u kakvom sredstvu za lebdenje, u datom slučaju pod pritiskom, naznačen time, što se u cilju odvajanja produkata hidrolize smeši dodaju sredstva za pranje koja mogu primati kako šećer tako i hidrolizujuću kiselinu.

13. Postupak po zahtevu 12, naznačen time, što se upotrebljuje kao sredstvo za pranje voda ne više od 40°.

14. Postupak po zahtevu 12 do 13, naznačen time, što se dobiveni u datom slučaju filtrirani ili centrifugisani rastvor isparava pomoću prskanja.

