

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 89 (1)

IZDAN 1 DECEMBRA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13698

Dr. Bohunek Hans, Mühlau, Dr. Hoch Heimo, Innsbruck i Ing. Dr. Mayrhofer Georg, Innsbruck, Austrija.

Postupak za razlaganje materijala, koji sadrže celuloze, pomoću fluorovodonika u proizvode, koji se rastvaraju u vodi.

Prijava od 31 jula 1936.

Važi od 1 juna 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 13 avgusta 1935 (Austrija).

Poznato je, da se materijali kao drvo, slama i t. sl. u odgovarajući usitnjenom stanju obrađuju sa razblaženom ili koncentrisanom fluorovodoničnom kiselinom (fluorova kiselina, fluorovodonik) u tečnom ili gasovitom stanju na nižim ili povišenim temperaturama, da bi se celuloza pretvorila u niže molekularne derivate, koji se rastvaraju u vodi, odn. da bi se prevela u šećer. Svi do sada poznati postupci imaju nedostatak, da troše mnogo fluorove kiseline, koja je skupa, pri čemu je ponovno dobijanje iste iz reakcionih proizvoda veoma skupocena, te u praksi stoga nastupaju veliki gubitci na fluorovodoničnoj kiselini. Od upotrebe razblažene fluorove kiseline već se odustalo usled malog iskorišćavanja i teškoća kod ponovnog dobijanja fluorove kiseline. Upliv gosovite fluorove kiseline na ovlaženi materijal, koji dovodi do nabujalih masa, nije racionalan, jer se kod svakog rastvaranja fluorova kiselina razređuje, dok prema tome isterivanje pruža teškoće i posle svakog rastvaranja pre ponovne upotrebe, mora ponovo da se koncentriše.

Ako se radi sa visoko koncentrisanom ili slobodnom od vode fluorovom kiselinom, u tečnom ili gasovitom stanju na niskim temperaturama, to se razlaganje drveta po dosada poznatim metodama vrši samo veoma neravnomerno i nepotpuno. Prisustvo vazduha otežava ravnomerno raspodeljivanje fluorovodonika i time i ravnomernost reakcije. Isto je tako poznato, da kod prevodenja drveta u šećer

pomoću fluorovodonika kako u tečnom tako i u gasovitom stanju deliči drveta, koji brzo reagiraju sa koncentrisanim fluorovodnikom obrazuju na površini tvrdi prilično nepropustljivu kožu i smežuravaju se, čime je sprečeno dalje prodiranje gasa u unutrašnjosti. Osim toga se prodiranje drvenih deliča otežava već i vazduhom, zatvorenim u ćelijama drveta. Dakle obrazuje se veoma brzo spoljašnja kora, koja zatvara u šećer ne prešli materijal i sprečava se dalje prevodenje u šećer. Radi uklanjanja ovih nedostataka već se predlagalo, da se rastvaranje sa koncentrisanom tečnom fluorovom kiselinom izvrši posle ekstrakcionog postupka ili da se obrazovanje kore spreči pomoću primese inertnih gasova u fluorovoj kiselini. Ekstrakcioni postupak radi pak sa nesrazmerno visokim suviškom fluorove kiseline i reakcionij materijal zadržava velike količine fluorove kiseline, a da pri tome ne spreči obrazovanje kore sa svima njenim nedostacima. Razblaženje sa inertnim gasovima može istina u nekoliko da smanji obrazovanje kore, ali nikako i da ukloni pa ni da dovede dotle, da gas ravnomerno proдре u unutrašnjost drveta, jer je drvo ispunjeno vazduhom. Kao što je poznato drvo se satoji samo najmanjim delom od drvene mase same i dalje najvećim delom od vazduha, koji se nalazi između ćelija drveta. Drvo praktično oslobođeno vode sastoji se od oko 15% drvene mase i oko 85% vazduha. Pošto su ćelije drveta u srazmeri prema ve-

ličini usitnjenog drveta neobično male, to čak i kod strugotina drveta sadržina vazduha igra veoma važnu ulogu.

Ova po sebi poznata činjenica kod dosadanih postupka za prevodenje drveta u šećer, kao i ostalih materijala, koji sadrže celuloze, nije bila uzimana u obzir do sada. Ovaj se pronalazak koristi dakle ovim saznanjem i za razlaganje preimućstveno praktično od vode oslobođenih celulozu sadržavajućih materija koncentrisanom fluornom kiselinom na niskim temperaturama vrši na taj način, da na početku procesa fluorovodonik uz moguću najmanju prisutnost vazduha i drugih razređujućih gasova ili para dospeva do delovanja na materijal, koji sadrži celulozu. Prema ovom pronalasku dakle u trenutku susreta fluorovodonika sa drveto; već spočetka ne postoji niti vazduha, niti drugih razređujućih gasova tako, da fluorovodonik može brzo i ravnomerno da prodre do najunutarnijih masa usitnjenoga drveta, pre nego što se obrazovala neprobijna kora. Postupak se u smislu pronalaska izvodi na taj način, što se prvo iz reakcionog prostora, koji sadrži celulozni materijal što bolje evakuise vazduh pa se time i u ćelijama materijala u najširim granicama uklanja, pa se potom tek koncentrisani fluorovodonik uz odsutnost prorednih gasova ili para upušta da struji u evakuisani sud.

Na iznenadujući se način pokazalo da prema ovom postupku obradivano drvo ima gotovo ravnomeran školjkasti prelom, dok drveni komadići obradivani po dosadanim poznatim postupcima sa visoko koncentrisanom fluorovom kiselinom imaju spoljašnju gotovo metalno sjajnu jako smežuravu koru, koja obuhvata još gotovo nepromenjeno drvo.

Za izvođenje takvog postupka potrebni zatvoreni sistem, u kome, uglavnom, vlada nizak pritisak, stvara istovremeno povoljne uslove za tehničku praksu i onemogućava se odilaženje jako nagrizajućeg fluorovodoničnog gasa. Pošto je visoko koncentrisana fluorova kiselina preterano higroskopska, to se isključivanjem vazduha potpuno izbegava proredivanje fluorove kiseline koje je inače usled vlage vazduha neizložno.

Prema tome celishodno neće se pustiti da toliko fluorovodonika ude, da nestane opet vakuma tako, da i za vreme docnijeg delovanja fluorovodonika na celulozni materijal ostane vakuum bar u najmanjoj meri. Time se i za prvu fazu procesa potrebni oblik pare fluorove kiseline zadržava, koji olakšava ravnomerno razlaganje bez opasnosti od toga, da mogu da

naстанu veće količine tečne fluorovodonične kiseline. U toj meri, u kojoj napreduje razlaganje pomoću fluorove kiseline, obrazuju se čvrsti proizvodi od taloženja fluorove kiseline sa celulozom (glikozilfluoridi), koji mogu da se rastavljaju u tečnoj fluorovoj kiselini tako, da u tome stadiumu procesa izgleda korisnija tečna faza.

U tome je stadiumu tada celishodno, da se za vreme reakcije poveća gustina pare fluorovodonika eventualno uz dalje hlađenje, čime se uvedena reakcija može bolje da privede kraju, jer kondenzujuća se tečna fluorna kiselina rastvara napred pomenute proizvode od taloženja i tako ih prevodi u oblik rastvorljiv u vodi. U smislu pronalaska se dakle izvodi razlaganje u vakuumu pri maloj gustini pare neizmešanog fluorovodonika i uz povišenje gustine pare i eventualno dalje hlađenje prvodi se kraju. U cilju stvaranja nepomešane pare fluorovodonika niskog napona niske temperature, razvija se koncentrisana fluorovodonična kiselina eventualno i od vode slobodan gas fluorovodonika u vakuumu.

Pronalazak će biti bliže opisan u vezi sa aparaturom predstavljenom na nacrtu.

Sa mešalicom R snabdeveni sudovi Z_1 i Z_2 ispunjavaju se sa prethodno osušanim usitnjenim materijalom pa se potom evakuise vazduh pomoću crpke P za vazduh.

Islisani vazduh naročito kada je materijal još topal uveden odnosi sa sobom zaostalu vlagu, koja bi remeteći delovala kod ponovnog dobijanja fluorovodonične kiseline.

Tada se iz suda B usisava jako koncentrisana fluorovodonična kiselina i raspršuje se na sitne otvore tako, da usled brzog isparavanja jako ohlađena fluorovodonična kiselina u obliku gasa dospeva do delovanja na materijal, koji se eventualno nalazi u kretanju. Posle izvesnoga vremena radi povišenja gustine pare u Z_2 pomoću crpke P se vodi nevezani i od lignina apsorbovani fluorovodonik iz Z_1 preko rashlađivača K prema Z_2 , čime se reakcija ubrzava i završava.

Radi uklanjanja samo jednostavnim isisanjem neuklonjive fluorovodonične kiseline ili se zagreva dotični cilindar, pri čemu se zbog redukovano g pritiska potrebne samo male temperature, ili se sadržina cilindra otpušta u jedan naročiti cilindar za uklanjanje gasa, iz koga se isteruju poslednji ostatci fluorovodonične kiseline. Ispraznjeni se cilindar Z_2 puni svežim materijalom, evakuise se pa se potom napaja iz Z_1 fluorovodoničnom kiselinom.

Prema tome je praktično moguće da

še razlaže neprestano kretajućom se količinom fluorovodonične kiseline između Z_I i Z_{II} celulozni materijal. Mali gubitci iz suda B na fluorovodniku mogu se dopunjavati.

Osim pomoću gore opisanoga rasporeda zgušnjavanje pare fluorovodonika može se postići i time, što se jedan cilindrični zid izvodi kao pomični klp pomoću koga se u cilindru nalazeća se fluorovodnikova para može da zgusne.

Zgušnjavanje i razređivanje pare fluorovodonika može eventualno sa korišću da se ponovi, jer se pomoću kretanja omogućava bolje hlađenje i raspodela. Osim toga time može da se reakcija izvede sa manjim količinama fluorovodonika, jer se od lignita usisanoj fluorovodnikovoj kiselini uvek opet dovode molekuli celuloze radi reakcije, tako da u idealnom slučaju ostaje lignim slobodan od fluorovodonika pored potpuno razložene celuloze.

Iznenadajući visoki efekat ovoga postupka može se videti iz sledejućeg primera izvođenja.

500 gr do konstantne težine osušenog jelovog drveta u obliku strugotina od rendisanja stavlja se u odgovarajući sud, pa se taj sud što bolje evakuše i potom se upušta u njega 360 gr 96%-ne fluorove kiseline. Pomoću hlađenja vodom temperatura se održava na 10°C i materijal se meša oko polovine časa. Posle toga vremena zagreva se postepeno na 60°C i istovremeno se fluorovodonična kiselina isisava pod vakuumom. Zaostala masa posle reakcije u težini od 550 gr saštovi se od 150 gr svarljivih u vodi rastvorljivih proizvoda od razlaganja, koji sadrže 19.3% redukujućeg šećera i odgovaraju srednjoj molekulskoj težini od 930. Ostatak je ponajviše

lignin i jednim malim delom nerazložena celuloza. Iz 250 gr u vodi rastvorljivih proizvoda mogu se dobiti na po sebi poznat način do 74% redukujućeg šećera. Prema tome dobija se pomoću ovoga postupka na jednostavan i jeftin način uz upotrebu srazmerno veoma malih količina fluorove kiseline oko 50% od prvobitno upotrebljenoga osušenoga drvenoga materijala u obliku šećera.

Isterana fluorova kiselina kondenzuje se i prema tome može da upotrebi praktično bez gubitka radi rastvaranja (razlaganja) daljih količina drveta.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za razlaganje praktično od vode slobodnih, celulozu sadržavajućih materija u proizvode rastvorljive u vodi koncentrisanoga fluorovodonika na niskim temperaturama, naznačen time, što se prvo što je moguće bolje evakuše vazduh iz reakcionog prostora u kome se nalazi celulozni materijal pa se na taj način i iz ćelija materijala što opsežnije uklanja vazduh, pa se potom koncentrisani fluorovodnik upušta u prisutnosti razredujućih gasova ili para u evakuisani sud.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se i za vreme uplivanja fluorovodika na celulozni materijal vakuum održava bar delimično.

3.) Postupak po zahtevu 2, naznačen time, što se razlaganje izvodi pri maloju gustini pare neizmešanoga fluorovodonika i pod povišenjem gustine pare i eventualno pod daljim hlađenjem se privodi kraju.

4.) Postupak po zahtevu 3, naznačen time, što se zgušnjavanje i razređivanje pare fluorovodonika ponavlja.



