

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 89 (2).

IZDAN 1 JANUARA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 11996

Dr. Ing. Scholler Heinrich, hemičar, Solln b. München, Nemačka.

Postupak za saharifikaciju celuloze pod pritiskom pomoću razblaženih kiselina.

Prijava od 3 septembra 1934.

Važi od 1 marta 1935.

Traženo pravo prvenstva od 27 septembra 1933 (Nemačka).

Predstojeći pronalazak odnosi se na jedan postupak za saharifikaciju celuloze pod pritiskom sa razblaženim kiselinama, kod kojeg za vreme zagrevanja pod pritiskom protiču kroz celulozni materijal u vremenskim intervalima kvanti vode, koja sadrži kiseline i odstranjuju nagradeni šećer, tako da nagradeni šećer na ovaj način ne ostaje pod uticajem kiseline i toplote i zbog toga ne može više da nastane raspadanje. Postupak, koji je predmet ovog pronalaska je jedno dalje poboljšavanje i obrada pomenutog postupka i cilj mu je da još dalje smanji štetno raspadanje šećera, čime je omogućen bolji prinos ili veća koncentracija šećera ili i jedno i drugo.

Kao što je već poznato raspadanje šećera, koje se javlja, funkcija je vremena, za koje ostaje nagradeni šećer izložen uticaju kiseline i toplote vreme boravka. Doduše moguće je po starom postupku odstraniti šećer sa vrlo velikom brzinom, ali samo upotrebom velikih količina tečnosti, što je međutim manje ekonomično.

Osnovni zadatak ovog pronalaska sastoji se u tome, da skрати vreme boravka drugim sredstvima tako, da nije potrebno da se povećava kvantum tečnosti.

Po poznatom postupku dobiva se do 80% šećera od teoriske količine i to kao 4% rastvor šećera. 100 kgr. drva teoretski daju okrugle 60 kgr. šećera, ali u praksi samo oko 48 kgr. (redukujućeg šećera). Ne uzimajući u obzir jedan mali ostatak nerazložene celuloze, 12 kgr. koji nedostaju, mogli su se izgubiti procesima raspadanja i to oko

jedne polovine od ovog usled raspadanja šećere između čestica polaznog materijala, a druga polovina dakle oko 6 kgr., pak na putu kroz perkolator.

Pomenuti brojevi nemaju opšteg značaja i zavise pored ostalog od vrste drveta i veličine delića. Visoka vrednost za raspadanje između delića tumači se time, što je po starom postupku šećeru potrebno relativno dugo da izdifunduje iz delića i dospe u struju tečnosti. Smanjivanje ovog intrapartikularnog vremena boravka i brzo i pažljivo odstranjivanje šećera čine predmet ovog pronalaska.

Mere za smanjivanje vremena boravka, koje su u upotrebi kod postupka opisanog u ovom patentu jesu: ponavljana i periodička povećanja i smanjivanja temperature i pritiska, ponavljana promena koncentracije kiseline, dalje izbor jednog povoljnog odnosa između vremena boravka i ukupnog reakcionog vremena. Ovo izaziva željena dejstva, koja će se niže opisati.

Jedna jednostavna mera ali od velikog dejstva za skraćivanje boravka šećera i povećavanje prinosa u šećeru sastoji se u upotrebi relativno hladnih šarži. Shodno postupku prema pronalasku nalazi se celulozni materijal u miru u parama opkoljenom poluvlažnom stanju. Prirodno je da se u porama delića nalazi manje ili više vlage, koju zadržavaju kapilarne sile. Ako šarža teče pri vrlo niskoj temperaturi — oko 10 ili 20° hladnije od celuloznog materijala — kroz perkolator, tada se u obimu šarže javlja, naročito ispod šarže, smanjivanje temperature

i pritiska, što ima za posledicu, da se u kapilarima delića razvija para, koja isteruje iz delića prisutnu vlagu. Na ovaj način vrlo brzo se odstranjuje šećer, koji se nalazi u unutrašnjosti delića i dospeva u šaržu, koja ga transportuje iz reakcionog suda u perkulator. Tečnost šarže koja stoji pod većim pritiskom može tada ponovo da proдре u kapilare.

Po iskustvu imaju hladne šarže sem tog i to preimućstvo, što teku relativno zatvorena i to sa relativno velikom brzinom. Proticanje šarže kroz perkulator povećava se još time, što se odozgo pritiskuje parom, koja ima veću temperaturu od celuloznog materijala i tome odgovarajući veći pritisak, nego što je prethodno bio u perkulatoru. Povećavanje pritiska, koje potiče od pare koja pridolazi, može da iznosi oko 2 atm. Na ovaj je način moguće proterati za nekoliko minuta šaržu kroz jedan 10 m. visoki sloj presovanog celuloznog materijala.

Gore pomenuta upotreba hladne šarže i naknadno presovanje sa parom imalo bi za posledicu, da u gornjem delu perkulatora vlada viša temperatura nego u donjem delu. Iz toga bi izlazilo da se reakcija u gornjem delu brže odigrava nego u donjem delu, dakle jedno neravnomerno razlaganje, koje utiče na ukupni rezultat. Pokazalo se je kao korisno radi otklanjanja ovog nedostatka, da se za vreme periode mira oduvava odozdo para ili kroz jedan podešan prsten za paru na donjem konusu perkulatora ili kroz samo cedilo, koje mora radi toga posebno da bude podešeno, kao što će to kasnije biti opisano.

Celishodno je produžiti uvođenje pare odozdo još i za vreme dok šarža ulazi u gornji deo perkulatora, usled čega šarža isprva još ne može da proдре u materijal, jer to sprečava para, koja struji na suprot šarži. Kada se šarža potpuno nalazi u perkulatoru, može da se obustavi uvođenje pare odozdo, a odozgo se uvodi para sa većim pritiskom, kao što je to već opisano.

Sa smanjenjem temperature i pritiska na opisani način može se upotrebiti korisno i jedno pomeranje koncentracije kiseline.

Kada se upotrebe šarže, kod kojih je koncentracija kiseline u donjem delu znatno manja nego li u gornjem delu, tada ima ovo to preimućstvo, što slabo kiseli deo šarže odstranjuje šećer, dok jače kiseli gornji deo šarže većim delom prijanya uz materijal i vrši saharifikaciju za vreme periode mira. Tada donji slabo kiseli deo sledeće šarže dolazi na materijal, koji je posisao jače kiseli deo prethodne šarže viši koncentracioni potencijal, koji je usled toga postao između tečnosti u delićima i tečnosti izvan delića, povoljno utiče na odstranjivanje šećera iz

delića. Sem toga ima upotreba nejednako kiselih šarži na opisani način preimućstvo uštede u kiselini, jer transportovanje šećera vrši deo šarže, koji je siromašan u kiselini ili nije ni kiseo. Brzina reakcije određena je ovim uglavnom koncentracijom kiseline u gornjem delu šarže, koji najvećim delom prijanya uz materijal.

Upotreba kiseline različitih koncentracija može da se izvodi i na taj način, što se povećava količina kiseline u šaržama, drugim rečima, što svaka sledeća šarža sadrži svagda više kiseline od prethodne.

U praksi se celishodno postupa pri tome tako, što se u početku upotrebljavaju relativno male koncentracije u kiselini, ali zbog tog odgovarajući više temperature.

Ove mere, upotreba šarže, koja u sebi sadrži kiseline različite koncentracije, kao i upotreba šarži, kod kojih se povećava sadržina kiseline, mogu se istovremeno upotrebiti. Umesto jedne šarže, kod koje je zadržina kiseline u gornjem delu veća nego u donjem, samo se po sebi razume, mogu se upotrebiti dve šarže, od kojih prva ili ne sadrži ili sadrži malo kiseline, a druga je bogata u kiselini, pri čemu je celishodno, da obe šarže sleduju u kratkom vremenu jedna iza druge.

Ovo postepeno povećavanje koncentracije kiseline može da zameni potpuno ili delimično ranije preporučivano povećavanje temperature.

Pokazalo se je, da se povećavanje reakcionih uslova (temperatura, koncentracije kiseline) izvodi korisno tako, da dobiveni rastvor šećera približno ima konstantnu koncentraciju ili da ona kontinualno nešto opada. Tako je n. pr. celishodno pri početku procesa održavati koncentraciju šećera, kod 7% i u toku procesa kontinualno je snizavali do 3%. Na kraju procesa tada opadna koncentracija potpuno odjedared, po čemu se jasno vidi završetak reakcije.

Šarže treba da stoje u nekom određenom odnosu prema veličini punjenja. Kao celishodno se pokazalo kada je u početku upotrebljeno jedna naročito velika šarža, čija veličina zavisi na svaki način i od vlažnosti materijala. Po toni suve drvene supstance treba upotrebiti kod prve šarže 1 m³ tečnosti; prema tome da li je materijal suv ili vlažan, može šarža biti manja ili veća. Sledeća šarža može da bude već za 1/2 manje i pokazuje se, da se šarže u toku procesa mogu još dalje smanjiti otprilike u istoj srazmeri, kao što se smanjuje zapremina punjenja perkulatora usled saharifikacije celuloze i odnošenja šećera. I razmaci vremena između manjih šarži pri kraju procesa mogu biti manji.

Iz radova prijavioca poznato je da perkolacionim procesom dobiveni rastvori šećera mogu sadržavati i više šećere n. pr. celobioze, koji se mogu razložiti u glukozu naknadnom hidrolizom. Usled toga je prijavioc već i predložio da se naknadna hidroliza izvodi odugovlačenjem hlađenja.

Po ovom postupku prema pronalasku spravljeni rastvori šećera pokazuju tu osobnost, što je u prvim frakcijama naknadna hidroliza od vrlo velikog dejstva, što opada kod srednjih frakcija, a kod poslednjih frakcija pokazuje manje uspeha. Usled toga korisno je uvoditi naknadnu hidrolizu naročito kod prvih frakcija. Naknadna hidroliza može da se izvodi još u donjem delu perkolatora time, što se šarža pri ca. 155° ostavi da postoji jedno kratko vreme n. pr. 30 minuta u prisustvu 0.4% ne sumporne kiseline.

Kod jednog drugog oblika izvođenja, pusti se tečnost, koju treba podvrći naknadnoj hidrolizi iz perkolatora, da se rashladi na 100° i drži u ovom stanju u običnim rezervoarima n. pr. u drvenim sudovima. Pri tome se pokazuje da je za naknadnu hidrolizu potrebno za približno prvu desetinu razloženog šećera pri 90—100° i koncentracije sumporne kiseline od 0.4% približno 24 časa, dok je za drugu i treću desetinu dovoljno jedno za po nekoliko časova kraće vreme. Vreme, koje treba upotrebiti za naknadnu hidrolizu zavisi, samo se po sebi razume, vrlo od temperature a i od koncentracije kiseline i to približno jednostavno obrnuto proporcionalno koncentraciji kiseline.

Naknadna hidroliza može se izvršiti i u naročitim rezervoarima pod pritiskom iznad 100° n. pr. jednočasovnim zagrevanjem na 145° pri koncentraciji kiseline od 0.4% H_2SO_4 .

Kao što je već pomenuto, korisna je naknadna hidroliza naročito kod prve polovine nagrađenog šećera; kod druge ne pruža naknadna hidroliza nikakvu naročitu dobit odnosno skoro je štetna.

Prema tome može se ograničiti naknadna hidroliza na prvu polovinu dobivenog šećera.

Po izvršenoj hidrolizi može tečnost odmah da se neutrališe, cedi i hladi. Hlađenje tečnosti može da se vrši na poznati način putem izmene toplote sa svežom vodom za perkolaciju.

Po radovima prijavioca štetno raspadanje šećera je jedna funkcija odnosa vremena boravka šećera prema ukupnom vremenu reakcije celuloze. Apsolutno vreme boravka šećera ne može se prema želji skraćivati, kao što je to praksa pokazala, ono ima jedan prirodni maksimum. Brzina odstranjivanja šećera iz delića i iz perkolatora ima

svojih prinodnih granica. Kao što je iskustvo pokazalo, celishodno je upotrebom štedjećih reakcionih uslova (niska temperatura i kiselina), pustiti da se proces odigrava tako sporo, da reakciono vreme iznosi više od 12 časova. Odnos između vremena boravka i ukupnog trajanja reakcije postaje time povoljniji i prinos veći.

Jedno drugo sredstvo je skraćivanje vremena boravka šećera u delićima — u ovom slučaju apsolutno — sastoji se u upotrebi materijala, čija su vlakna kratka. Ukoliko nisu upotrebljeni otpatci od drva, kao strugotine i t. d., nego treba sitniti cepanice, panjeve i tome slično, pokazalo se je kao celishodno, da se drvo struganjem usitni u kratko vlaknaste pločice čija dužina vlakna iznosi samo nekoliko milimetara i čiji prečnik može da bude 1—2 cm. Ove pločice se tada postavljaju horizontalno pri punjenju u perkolator, tako da vlakna manje-više stoje uspravno i tečnost, koja protiče može lako da prođe kroz njih. Sa ovim se skraćuje intrapartikularno vreme boravka.

Jedna naprava za izvođenje postupka ove prijave predstavljena je priloženim crtežom u kao primer uzetom obliku izvođenja.

U donjem delu jednog perkolatora 1 predviđen je uređaj za izlaganje dejstvu pare, koji se sastoji n. pr. iz prstena 2, dok se između završetka perkolatora 3 i donjeg dela konusa 4 nalazi stvarni zatvarač, koji nije predstavljen. Prsten 2 ima jedan kanal 5, koji se nalazi u zidu, a iz ovog izlaze kanali sa otvorom prema centru 6 slično diznama. Para dolazi iz dovoda 7 i reguliše se ventilom 8. Ali je celishodno pored ovog uređaja upotrebiti za uvođenje pare i filter, koji je predviđen u konusu perkolatora 1, jer ovaj donosi istovremeno i tu koristi šte čisti filter otvaranjem pora. Filter se sastoji iz poroznih u kiselini postojanih ploča od granulovanog materijala, kamena, veštačkih smola iil tome slično. Ove ploče cedila 9 leže na sloju 10, koji služi za oblaganje perkolatora. Naročito je celishodno predvideti u ovom sloju oluke i utore 11 tako da ploče cedila ne naležu kompaktno na podlogu 10. Ali podloga može da bude izrađena i potpuno ravno, a na pločama da su predviđena izvršenja, odnosno da je između obloge i cedila stavljena jedna mreža. Ovo ima to preimućstvo, da para, koja se uvodi između sloja obloge 10 i ploče cedila 9 lakše može da prođe, a sa druge strane to preimućstvo da kiselina, koja prodire kroz ploče cedila 9 tako isto lako nalazi put za oticanje. Ispod ploča cedila predviđeni su otvori 12 sa kojima su spojeni cevasti vodovi 13 koji ulaze u jedan prstenasti vod 14. Iz ovog prstenastog voda odvodi cev 15, a dovodi u njega jedan cevast vod 16. U cevastom vodu 16 pred-

viden je jedan završni ventil 17. Iz ovog završnog ventila 17 može da se para uvede kroz cevast vod 16 u prstenasti vod 14 i time u vodove 13. U odvodu 15 predviđena je jedna naprava za posmatranje 18 pomoću koje je omogućeno da se utvrdi da li iz perkolatora curi još kisela tečnost radi puštanja pare. Ova naprava za posmatranje može da bude predviđena i u cevastim vodovima 13. Pošto rastvor šećera ima tendenciju da zamrlja stakla za osmatranje i učini ih neprovidnim, celishodno je predviđeti staklene umetke 19 koji dopiru do unutrašnjosti cevi 15 i koje stalno spiraju tečnost, koja struji, tako da su ova stakla stalno čista.

Način dejstva uređaja je sledeći: kada se pokaže na otvorima za osmatranje 18 da iz perkolatora ne curi više kiseli rastvor ili šarža, tada se može otvoriti ventil 8, ili ako su predviđena oba uređaja ventil 8 i 17. Para, koja ulazi kod 8 odlazi od postolja perkolatora kroz dizne 6 u unutrašnjost perkolatora, dok para, koja dolazi od ventila 17, kroz dovod 16 prstenasti vod 14, vodove 13, kroz otvore 12 i kroz ploče cedila i ovde se kroz kanale 11 raspoređuje na celokupnu površinu konusa, prodire kroz ploče cedila, ove istovremeno čisti i dolazi u unutrašnjost perkolatora.

Postupak se može primeniti na sve vrste celuloznog materijala, na drvo, treset i t. d. Može da se izvodi i sa proizvoljnim kiselinama i smešama kiselina, ukoliko je koncentracija vodonikovih jonova rastvora kiseline dovoljna. Jedan primer izvođenja upotrebom opisanog uređaja, sa jednim perkolatorom od 20.000 litara zapremine je sledeći:

Uređaj: Shodno ovom patentu u ostalom shodno gore pomenutim ranijim prijavama.

Veličina perkolatora: zapremina 20.000 l.

Upotrebjeno: 5.000 kg. suve supstance drveta 50 m³ vode, 400 kg 50% sumporne kiseline (50 m³ 0.4% sumporne kiseline).

Uslovi ogleđa: Vreme dovodenja 5 minuta, vreme oticanja i radne pauze iznose po 20 minuta. Ukupno reakciono vreme 14 časova. Upotrebjeno je 20 šarži koje su postupno smanjivane od 5 m³ do 1.8 m³. Temperatura raste od 150 do 190° C.

Prinosi: računato na suhu supstancu drva: 53% redukujućeg šećera odnosno 43% šećera, koji može da previre

odn. 27 litara špiritusa iz 100 kg suve supstance drveta.

Koncentracija rastvora: 5.3% redukujućeg šećera
4.3% šećera, koji može da previre.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za saharifikaciju celuloze sa razblaženim kiselinama pomoću intermitirajuće perkolacije pod pritiskom naznačen time što se pomoću hotimičnog menjanja temperature ili pritiska ili i jednog i drugog, povoljno utiče za vreme zagrevanja pod pritiskom, na odstranjivanje nagrađenog šećera, potpomaže rastavljanje materijala i dejstvuje na suprot raspadanju šećera.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se hotimična menjanja izvode jednim ponavljanim periodičnim povećavanjem i smanjivanjem temperature ili pritiska ili i jednog i drugog za vreme zagrevanja pod pritiskom.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što su šarže koje protiču kroz celulozni materijal hladnije od celuloznog materijala.

4. Postupak po zahtevu 1—3 naznačen time, što se šarže potiskuju parom, koja je znatno toplija od materijala, koji treba saharifikovati i čiji je pritisak odgovarajuće veći od pritiska pare, koji odgovara temperaturi materijala.

5. Postupak po zahtevu 1—4 naznačen time, što se donji deo punjenja perkolatora pre ulaska šarže drži na višoj temperaturi od temperature gornjeg dela.

6. Postupak po zahtevima 1—5 naznačen time, što se pre no što uđe šarža uvodi para za neko vreme u donji deo perkolatora radi povećavanja temperature.

7. Postupak po zahtevima 1—6 naznačen time, što se za vreme ulaženja šarže u perkolator uvodi odozdo para, koja struji na suprot šarži i sprečava prevremeno prodiranje šarže.

8. Postupak po zahtevima 1—7 naznačen time, što je koncentracija kiseline u donjem delu šarže niža od koncentracije u gornjem delu šarže.

9. Postupak po zahtevu 1—8 naznačen time, što se koncentracije kiseline šarže postepeno povećavaju.

10. Postupak po zahtevu 1—9 naznačen time, što se koncentracije kiseline odnosno temperature u toku procesa tako povećavaju da koncentracija šećera ostaje skoro ista u toku procesa ili da samo slabo i stalno opada u toku procesa.

11. Postupak po zahtevima 1—10 naznačen time, što se sadržina kiseline u šaržama postepeno povećava ali da je istovremeno koncentracija u donjem delu šarže manja nego u gornjem delu.

12. Postupak po zahtevu 1—11 naznačen time, što se šarže u toku procesa smanjuju približno odgovarajući smanjivanju zapremine materijala.

13. Postupak po zahtevima 1—12 naznačen time, što se smanjivanjem šarže smanjuje i vreme između šarži.

14. Postupak po zahtevima 1—13 naznačen time, što se ovako dobiveni rastvor i šećera podvrgavaju jednom daljem tretiranju sa kiselinama.

15. Postupak po zahtevima 1—14 naznačen time, što se ovo tretiranje sa kiselinama izvodi još u donjem delu perkolatora, time što se odugovlači oticanje rastvora, koji se tamo prikuplja.

16. Postupak po zahtevima 1—15 naznačen time, što se tretiranje sa razblaženom kiselinom izvodi održavanjem temperature na 70—100° za vreme od više časova.

17. Postupak po zahtevima 1—16 naznačen time, što se naknadno tretiranje sa razblaženom kiselinom izvodi sa približno prvom polovinom rastvorenog šećera, koji se dobiva.

18. Postupak po zahtevima 1—17 naznačen time, što se proces upotrebom malih koncentracija kiseline tako uspori, da duže traje od 12 časova, tako da vreme bo-

ravka šećera u delićima materijala postaje vrlo kratko u odnosu na ukupno vreme reakcije.

19. Postupak po zahtevima 1—18 naznačen time, što se radi smanjivanja vremena boravka šećera u delićima materijala upotrebljava materijal sa kratkim vlaknima.

20. Naprava za izvođenje postupka po zahtevima 1—19 naznačena time, što je predviđen jedan sloj ploča za cedjenje (9) na jednoj podlozi (10) snabdevenoj sa mrežom oluka (11) u vezi sa odvodnim cevima (12) i odvodnim vodom (13) kroz koji može naizmenično da se odvodi rastvor i dovodi sveža para.

21. Naprava po zahtevima 1—20 naznačena time, što se cedilo (9) sastoji iz granulovanog u kiselinama postojanog materijala, koji je sa veštačkim smolama tako vezan, da ostaje još dovoljno porozan.

22. Naprava po zahtevima 1—21 naznačena time, što se na putu (15) tečnosti, koja odlazi i koja stoji još pod pritiskom nalaze staklene osmatračnice (19), čiji stakleni umetci prodiru toliko duboko u struju tečnosti, da dejstvo struje sprečava da se stakla zaprljaju, tako da se svakog momenta može da prepozna tečnost, koja protiče odnosno para koja prolazi.

23. Naprava po zahtevima 1—22, naznačena time, što se između završetka konusa (4) i stvarnog zatvarača nalazi uzidan jedan prsten za paru (2) sa diznama u pravcu sredine.



