

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 89 (2)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Septembra 1931.

PATENTNI SPIS BR. 8274

The Commercial Alcohol Company Limited, London, Engleska.

Postupak za dobijanje proizvoda rastavljanja iz celuloze, iz materija, koje su slične celulozi i iz materija, koje sadrže celuloze.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 6325.

Prijava od 8. marta 1930.

Važi od 1. decembra 1930.

Traženo pravo prvenstva od 9. marta 1929. (Nemačka).

Najduže vreme trajanja do 31. decembra 1943.

Osnovnim patentom br. 6325 zaštićen je jedan postupak za dobijanje šećera iz, sa jakim kiselinama, naročito hlorovodičnom kiselinom, rastavljene celuloze, koji je naznačen time, da se rastavljena masa, ne odvajajući prethodno kiselinu, direktnim dejstvom vodene pare, odnosno jedne smeše gasova, koja sadrži vodenu paru hidrolizuje, korisno je istovremeno mešati, i zatim odvaja kiselina.

Po predstojećem pronalasku sirovine, koje sadrže celulozu, čija količina tečnosti ne treba 50% da prekorači ili bar ne znatno, a korisno je ako je između 20 i 40%, pri hlađenju rastavljaju se sa isparljivim kiselinama, naročito sa hlorovodonikom, tako dobivena rastavljena masa izlaže se duhu osnovnog patenta, ne reflektujući na prethodno odvajanje kiseline, brzom hidrolizi zagrevanjem na temperaturi između 50° i 100° C, prvenstveno oko 70° C. Korisno je pri tome brzo hidrolizu izvoditi direktnim dejstvom vodene pare ili jedne smeše gasova, koja sadrži vodenu paru, pri čemu se može direktno zagrevanje indirektnim (spoljnim) zagrevanjem pojačati.

Zbog toga što sirovina sadrži samo malo vlage utrošak hlorovodnika je veoma mali a pri tom se ipak postizava potpuno rastavljanje. Sem tog zbog ograničene koli-

čine tečnosti, moguće je glatko izvođenje procesa rastavljanja tako, da sirovina sadrži svoju strukturu, na pr. drvene strugotine, izbegavajući postajanje sluzi i kaše, što pak tu dalju korist pruža, da se brza hidroliza može brzo i ravnomerno da sprovede i da se hidrolizovani još uvek labavi proizvod rastavljanja može lako i brzo da oslobodi od kiseline, što je od velike važnosti.

Postupa se na pr. tako, da se polazni materijal na pr. strugotina od drva jako na pr. 10% vlage i ispod toga, u danom slučaju do suva, prethodno suše. Ovako spremljen materijal sada se u jednom podesnom sudu, na pr. u jednom autoklavu, koji može da se oko svoje uzdužne osovine okreće sa jednom smešom hlorovodnika i vodene pare (na dalje naznačena kao para hlorovodonične kiseline) dovede do stepena vlage, koji je potreban za rastavljanje na pr. 25—45%, prvenstveno na 25—35%. Kondenzovanjem pare hlorovodonične kiseline (celokupna sadržina na HCl na pr. 25—35%) u sitno raspoređenom stanju na prethodno sušen labav materijal — uspeva se da se vrlo podjednako rasporedi celokupna vlažnost — koji se rastavlja na pr. na strugotinu, pri čemu materijal olabavi i nabubri, što povoljno utiče

i nastupa u stvarni proces rastavljanja sa sadržinom hlorovodnika, koji na pr. odgo vara 30% hlorovodičnoj kiselini. Pokazalo se je, da je na ovaj način spremljena strugotina ili tome sličan polazni materijal naročito pristupačan hlorovodonične za napad pri samom procesu rastavljanja tako, da se isti glatko sa velikom uštedom u hlorovodniku i neobično brzo na pr. za pola sata može izvesti.

Prethodno dejstvovanje sa parom hlorovodnične kiseline može se pored hlađenja izvesti, pri čemu se masa celishodno na pr. u jednom autoklavu, koji se može obrtati održava stalno u pokretu. Može se na pr. i tako postupiti, da se jedno vreme na pr. 5—10 minuta pare hlorovodonične kiseline od pribl. 120° bez hlađenja u danom slučaju i sa istovremenim zagrevanjem omotača sa duplim zidovima uduvaju u suhu masu. Pri tome se masa zasiti sa hlorovodoničnom kiselinom uopšte ne više od 40—50%, dok višak pare hlorovodonične kiseline odlazi ne kondenzirajući se i može se na drugom mestu na pr. za hidrolizu rastavljene mase upotrebiti. Ovim se postizava da materijal, koji se prerađuje, naročito jako nabubri i olabavi. Prethodno se tretiranje izvodi kod mekog drveta celishodno sa istovremenim hlađenjem kod srednje tvrdog drveta bez naročitih mera predostrožnosti kod tvrdog drveta sa zagrevanjem.

Kada je masa dovedena do željenog stepena vlage, sleduje rastavljanje uvođenjem hlorovodnika, korisno je, da se pri tome hladi, pri normalnom ili povećanom pritisku.

Rastavljanje se može izvoditi na temperaturama, koje celishodno ne prelaze 30°. Korisno se radi na nižim temperaturama na pr. na takvim, koje su u blizini 0° i ispod nje. Gasovita hlorovodonična kiselina ohladi se korisno na temperaturi od na pr. 10° do 15° ili se pomešana sa jako hlađenim internim gasovima na pr. vazduhom sprovodi u sud za rastavljanje. Korisno se radi sa tečnim hlorovodnikom, čijom se ekspanzijom postizava znatno snižavanje temperature. Dejstvo direktnog hlađenja, može se još sa spoljašnjim hlađenjem pojačati na pr. na taj način, da se autoklav snabde sa jednim omotačem sa duplim zidovima, kroz koji se sprovodi sredstvo, sa kojim se hladi, u datom slučaju ohlađana gasovita hlorovodonična kiselina, koja se posle pusti da direktno dejstvuje na materijal. Rad na temperaturi ispod na pr. 0° ne samo da sprečava neželjeno postojanje sluzi, nego i sprečava privremeno postojanje šećera, čije je postojanje za vreme procesa rastavljanja neželjeno.

Rastavljanje može se vršiti u danom slučaju pod pritiskom pri istovremenom hlađenju na pr. na taj način, da se jedna određena količina tečnog hlorovodnika sprovede u zatvoreni sud za rastavljanje. Pritisak, koji postaje ovom prilikom, izaziva brže sićenje prisutne vode sa hlorovodnikom i time ubrzava rastavljanje.

Posle završenog rastavljanja, što traje np pr. 40—50 minuta, može se rastavljeni materijal na pr. tako dalje preraditi, da se zagreje na temperaturi preko 50° C, prvenstveno takve, koje se nalaze oko 70° C, na pr. između 65 i 75°. Kao naročito korisne pokazale su se temperature između 68—71° C. Proces provođenja u šećer može se vršiti i na višim temperaturama, na pr. 75—100° C. Pri ovom se preporučuje, da sa odmah hladi, da bi se sprečilo razoravanje nesređenog šećera. Potrebno zagrevanje za brzu hidrolizu može se vršiti i indirektno na pr. kroz zidove suda. Da bi se postigla po mogućstvu podjednaka raspodela toplote preporučuje se, da se o tome vodi računa, da stalno novi delovi materijala dođu u dodir sa površinom, koja se zagreva a za po mogućstvu podjednaku raspodelu u samoj masi materijala treba se starati na pr. za dobro mešanje. Pri indirektnom zagrevanju postoji opasnost, da se neposredno mnogo hlorovodnika ispari, što može da prouzrokuje neželjeno taloženje celuloze. Da bi se ovo izbeglo može se materijal, koji se rastavlja u zatvorenom sudu zagrejavati na pr. do 70° C i pošto je prethodno zagrevanje izvršeno, nastaviti hidrolizu pri otvorenom sudu, pri čemu odlazi hlorovodonična kiselina, koja se opet može upotrebiti, na pr. za rastavljanje novih strugotina. Hidroliza ide vrlo brzo, traje na pr. 20 do 30 minuta.

Naročito korisno je hidrolizu (prevođenja u šećer) izvoditi direktnim zagrevanjem materijala na pr. na taj način, da se vodena para ili smeša vodene pare i hlorovodnika (gasovita hlorovodonična kiselina) celishodno pri mešanju sprovodi direktno u materijal, koji se rastavlja a iz koga nije prethodno kiselina oterana. Dejstvujući parom uspeva se brzo, da se materijal, koji treba rastavljati, zagreje do podesnih temperatura za brzu hidrolizu na pr. do oko 70°. Dovođenje toplote može se pri tom skoro trenutno regulisati smanjivanjem ili obustavljanjem dovođenja pare. Vreo kondenzat potpomaže hidrolizu izbegavajući štetan višak vode. Na ovaj se način hidroliza može za naročito kratko vreme izvršiti na pr. za 5—10 minuta.

Za vreme izvođenja hidrolize sa parom jedan veliki deo hlorovodnika, koji se

nalazi u masi, odlazi kao gas, dok kondenzat vodene pare odnosno hlorovodonične kiseline dejstvuje pri hidrolizi. Hlorovodnik, koji odlazi može se neposredno natrag vratiti procesu i iskoristiti, na pr. na taj način, da se sa njim dejstvuje na nov materijal, koji treba rastavljati. Ali se može i delimično ili potpuno da kondenzuje i onda, kao što je to malo pre izloženo, posle ekspanzije upotrebiti pri rastavljanju iskorišćavajući njegovu toplotu isparivanja za hlađenje.

Hlorovodonična kiselina, koja se posle hidrolize još nalazi u masi, može se na pr. u vakuumu oddestilovati ili uduvavanjem toplih internih gasova na pr. vazduha ispariti. Celokupan sastav hlorovodonične kiseline pri ovom odlazi oko 32% HCl i 68% H₂O. Para hlorovodonične kiseline može se kondenzovati i sprovesti u jedan aparat u kome će se kondenzat ponovo isparavati, posle čega se mora jedan deo razvijene pare upotrebiti za prethodno tretiranje suvih strugotina, drugi pak deo za hidrolizu. Ali se može na pr. i para, koja odlazi pri oslobađanju hidrolizovane mase od kiseline neposredno na suhu strugotinu kondenzovati i samo za rastavljanje potreban deo kondenzovati i sprovesti u aparat za isparavanje.

Po ovom pronalasku moguće je na opisani način upotrebiti hlorovodoničnu kiselinu u kružnom procesu, da se celokupni u proces uvedeni hlorovodnik, izuzimajući po samoj prirodi stvari neizbežne gubitke, održava stalno u kruženju, tako da veliki nedostatak poznatih postupaka otpada, kod kojih se znatne količine hlorovodonične kiseline kao razblažena kiselina neznatne vrednosti mora iz procesa izdvojiti.

Po ovom pronalasku dobiven proizvod, koji sadrži šećera, predstavlja jednu samo malo vlažnu labavu masu, koja na pr. pri preradi strugotina od drva zadržava još strukturu podesnog materijala. Zbog tog svojstva je uklanjanje relativno vrlo malih količina hlorovodonične kiseline vrlo jednostavno. Hlorovodonična se kiselina može potpuno ili praktično potpuno otežati na pr. relativno vrlo kratkim tretiranjem u vakuumu ili provođenjem internih vrelih gasova kroz masu, sa istovremenim indirektnim zagrevanjem. Od kiseline oslobođena, praktično suva masa predstavlja već jedan proizvod, koji se može upotrebiti na pr. kao stočna hrana. Iz mase, koja je od kiseline oslobođena, mogu se ispiranjem na pr. po saturacionom principu, ekstrahovati rastvoreni delovi i dobiveni rastvor na pr. isparivanjem prevesti u proizvode, koji se takođe mogu upotrebiti za stočnu hranu

ili i za druge svrhe na pr. za spravljanje kulture bakterija.

Ako treba monoze dobiti, onda se od kiseline oslobođene mase još jedanput izlože uticaju pare u prisustvu sasvim malih količina kiseline, odnosno kuva rastvor.

Celokupan sa rad može korisno u jednom i istom sudu izvesti, tako na pr. rastavljanje dejstvujući sa gasovitom hlorovodoničnom kiselinom, hidrolize i oslobađanje od kiseline, u danom slučaju i prethodno tretiranje i ekstrahovanje.

Primer:

Na 70 kgr potpuno osušene strugotine drva, kondenzovati jednu smešu od približno 28—32% HCl gasa i 68—72% vode (odgovarajući 37—38 litara jedne 28—32% hlorovodonične kiseline). Zatim se dejstvuje za vreme od 1/2 sata ili manje sa HCl gasom u višku na normalnom ili povećanom pritisku i jako se hladi. Korisno je da krajnja temperatura bude —5°. Sada se za vreme od 10 minuta ili još brže uduva ukupno 10 kgr vodene pare ili pare hlorovodonične kiseline pod normalnim ili povećanim pritiskom, a omotač sa duplim zidovima zagreje na 80°. Dovodjenje pare prekida se kada se masa zagreje na 60 do 75°. Pri tome odlazi oko 20—30% od prisutne količine hlorovodonika, što će se ponovo upotrebiti. Neposredno posle tretiranja sa parom od destilacije se hlorovodonična kiselina u vakuumu od 50—100 mm Hg a na temperaturi od oko 40°. Para hlorovodonične kiseline ili se kondenzuje za sebe ili se sprovede u jedan autoklav, u kome se nalazi sveža strugotina, koji je autoklav sa prvim spojen i u kome je isti vakuum, a čiji se omotač sa duplim zidovima hladi. Usled hlađenja kondenzuje se para hlorovodonične kiseline na svežu strugotinu, koja je posle tog gotovo spremljena da se izloži dejstvu HCl-gasa.

Hlorovodonična kiselina hidrolizovane mase evakuiše se do 1—2%. Masa je sada skoro potpuno suva i sadrži 35—45 kg šećera, 25—35 kg lignina i još 1—2% HCl. I ova količina kiseline mogla bi se smanjiti daljim evakuisanjem, ali ovo nije potrebno, jer je za dalje hidrolizovanje do monoze potrebno prisustvo kiseline. Hidroliza do monoze izvodi se tako, da se izloži masa ponovnom uticaju vodene pare sa nadpritiskom od 3 atmosfere, ili se sistematski ekstrahuje, filtruje dobiveni rastvor kuva na normalnom ili povećanom pritisku. Postupak daje, kao što je to nađeno, 50 do 60% i veći prinos u šećeru sračunato na suhu strugotinu. Posle prerade u monoze može 90% i više da previre.

Zbog upotrebe neobično malih količina hlorovodonika osobine rastavljene i hidrolizovane mase, da se lako može da oslobodi kiseline, mogućnosti da se sa hlorovodoničnom kiselinom može da radi u kružnom procesu i ostalim naročitim koriscima, koje su opisane, a koje pruža ovaj postupak i visok prinos u šećeru, koji može da previre, tehnika je ovim postupkom neobično obogaćena.

Postupak se može, kao što je to nađeno, izvesti i istosmislenom upotrebom fluorovodonične kiseline.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje proizvoda rastavljanja iz celuloze, iz materija, koje su slične celulozi i iz materija, koje sadrže celulozu dejstvujući na iste sa kiselinama, prema osnovnom patentu br. 6325, naznačen time, što se polazne materije, koje sadrže celulozu i koje ne sadrže znatno više tečnosti od 50% a koja se održava prvenstveno između 20% i 40%, rastavljaju sa isparljivim kiselinama, naročito gasovitim hlorovodoničnom kiselinom na nižoj temperaturi i pri ovom dobivena rastavljena masa ne reflektujući na prethodno odvajanje kiseline brzo hidrolizuje u smislu osnovnog patenta dejstvom vodene pare ili smeše gasova, koja sadrži vodenu paru na temperaturama višim od 50° C prvenstveno onim, koje su blizu 70° C.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se suv ili sušen polazni materijal, koji sadrži celulozu na pr. drvo dejstvom vodene pare dovede do uobičajenog stepena vlage prvenstveno od 20—40% i zatim dalje postupa po zahtevu 1.

3. Postupak po zahtevu 1—2 naznačen time, što se za prethodno tretiranje suve ili osušene sirovine na pr. drveta upotrebi jedna smeša vodene pare i hlorovodonika (para hlorovodonične kiseline).

4. Postupak po zahtevima 1—3 naznačen time, što se rastavljanje izvodi sa direktnim hlađenjem materijala, koji se rastavlja na pr. tako, da se jako hlađen na pr. ispod 10° C hlorovodonik ili smeša, koja sadrži hlorovodonika, sprovođi u sud, u kome se vrši rastavljanje, pri čemu se unutarne hlađenje korisno potpomaže spoljnim hlađenjem.

5. Postupak po zahtevima 1—4 naznačen time, što se rastavljanje vrši sa tečnim hlorovodonikom s tim, da se toplota ispa-

ravanja pri ekspanziji iskoristi za direktno hlađenje materijala, koji se rastavlja.

6. Postupak po zahtevima 1—5 naznačen time, što se rastavljanje vrši potpuno ili delom na temperaturama ispod 0° C.

7. Postupak po zahtevima 1—6 naznačen time, što se rastavljanje vrši sa hlorovodonikom ili sličnim pod pritiskom sa istovremenim hlađenjem.

8. Postupak po zahtevima 1—7 naznačen time, što se za izvođenje brže hidrolize upotrebi jedna smeša vodene pare i hlorovodonika (para hlorovodonične kiseline).

9. Postupak po zahtevima 1—8, naznačen time, što se u kružnom procesu iskoristi hlorovodonik odnosno para hlorovodonične kiseline, koja odlazi za vreme hidrolize odnosno pri odvajanju kiseline od hidrolizovane mase, tako, da se upotrebi za rastavljanje materijala, koji sadrži celulozu ili zajedno sa vodenom parom za prethodno tretiranje materijala, koji sadrži celulozu ili za izvođenje brže hidrolize ili za veći broj od pom. svrha.

10. Postupak po zahtevima 1—9, naznačen time, što se hlorovodonik, koji odlazi za vreme brže hidrolize ili po oslobađavanju hidrolizovane mase od kiseline delom ili potpuno na za sebe poznat način komprimuje ili kondenzuje i zatim ponova vraća kružnom procesu, prvenstveno na taj način, da se iz tečnog stanja ekspanzijom oslobođeni hlorovodonik upotrebi za rastavljanje materijala, koji sadrži celulozu, a koji je korisno izložen bio prethodnom dejstvu jedne smeše vodene pare i hlorovodonika.

11. Postupak po zahtevima 1—10, naznačen time, što se hidrolizovana masa posle hidrolize hladi, naročito onda ako je hidrolizovana na temperaturama iznad 70° C.

12. Postupak po zahtevima 1—11, naznačen time, što se na brz način hidrolizovani i od kiseline oslobođeni materijal sa za sebe poznatim zagrevanjem u prisustvu vode sa malim količinama kiseline prevede u proizvod, koji se skoro potpuno sastoji iz monoza, koja može previrati.

13. Postupak po zahtevima 1—12, naznačen time, da se rastavljanje, brze hidrolize i oslobađanje od kiseline u danom slučaju i prethodno tretiranje polaznog materijala i prerada od kiseline oslobođene mase u monoze izvrši u jednom i istom sudu.