

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 89 (2)

IZDAN 28. aprila 1922

PATENTNI SPIS BR. 136

Henri Terisse i Marcel Lévy, Genève.

Postupak i postrojenje za pretvaranje celuloze i celuloznih materija u dekstrin i glikozu.

Prijava od 22. juna 1921.

Važi od 1 septembra 1921.

Poznato je već, da se pretvaranje celuloze u šećer može izvesti pomoću koncentrisane sone kiseline na kvantitativan način. Dosadašnji postupci su više ili manje slični postupku od **Dangevillier** (D. R. P. 11836), koji je najstariji.

Kod ove hidrolize dolaze dva faktora u obzir: naime količina vode koja se nalazi u reakcionoj masi u obliku koncentrisane sone kiseline i u stepenu zasićenosti ove kiseline. U koliko je više voda zasićena kiselinom, u toliko je manje potrebna količina vode za dobru hidrolizu. Da bi se dobila jaka zasićenost vode sonom kiselinom, mora se ili sniziti temperatura materije koja se pretvara u šećer ili povećati pritisak gasovite sone kiseline. Pošto su celulozne materije, a naročito ovde najviše upotrebljene strugotine, rdjave, toplonoše, to je hladjenje ovih materija vrlo teško, ako su u većoj količini. Zato je prema patentnom spisu 304 399 potpuno napušteno hladjenje mase, koja se pretvara u šećer, i povećana potrebna količina vode da bi se dobila dobra hidroliza.

Ako se upotrebi velika količina vode za masu koja se pretvara u šećer, uspeva se dobiti na kraju proizvod kao testo. Tako dobiva **Schwalbe** (D. R. P. 305690), slično kao **Dangevillier**, samo sa nešto manje vode, čija je primenjena količina manja od količine strugotina, prema svojim sopstvenim uputima posle završenog pretvaranja

u šećer, kao krajnji proizvod materiju koja već ima osobine testa.

Willstaetter uzima na 10 delova suve strugotine od prilike 40 delova vode. Prema D. R. P. 304399 uzelo bi se za istu količinu strugotine 13 delova vode.

Svi do sada poznati postupci, osim onoga od **Willstaetter-a**, odlikuju se time, da primenjuju velike količine gasovite sone kiseline, usled čega nastaju velike teškoće kod njenog rastvaranja u masi koja se pretvara u šećer, kao i pri njenom ponovnom dobijanju. Rastvaranje gasovite sone kiseline u pomenutoj masi razvija veliku toplotu. Ako se masa mora hladiti da bi se dobila jaka koncentracija kiseline, to hladjenje biće u toliko teže, u koliko je veća postojeća količina sone kiseline. Ostavili se pak da se masa, koja se zasićava, ugrije, dobiće se u toliko lakši produkti kao testo, u koliko je veća temperatura.

Kod suviše velike količine vode dobiva celulozna masa oblik kaše i vrlo se teško pokreće. Druga posledica kašaste reakcione mase jeste nedovoljan uticaj gasovite sone kiseline na drvena vlakna i otežavanje da se istera sona kiselina iz kaše, koja se tada prirodno dobiva samo u razredjenom obliku.

Da bi se ovim nezgodama doskočilo, prijavio su se potrudili, da ograniče razvijanje toplote na teorijski najmanju meru. To se postizava time, da se strugotine naj-

pre dobro osuše i tada natope sonom kiselinom u rastvoru 40 procenata. Tako dobivena masa preradjuje se u tankim slojevima u raznim aparatima dok se ponovo ne dobije kiselina. Da bi se uspelo u postupku od velike je važnosti, da masa zadrži svoje stanje u prašku, kako za pretvaranje u šećer, tako i za ponovno dobijanje kiseline, čemu upravo pomaže upotreba tankih slojeva.

Pronalazak se odnosi na jedan postupak i za izvodjenje toga postupka potrebno postrojenje, kojim su ispunjeni ovi uslovi i uklonjene gore navedene nezgode.

Na taj način prosušene materije do 5% sadržine vode, mešaju se u zatvorenom sudu i hlade istovremeno sa srazmerno malom količinom sone kiseline 40% u rastvoru vode i obradjuju se gasovitom sonom kiselinom. Pri ovome se mora raditi sa malim nad pritiskom, i materijal se kreće na poznati način u tankim slojevima.

Primenom jako prosušeno izlaze materije postizava se, da postupak zahteva manje gasovite sone kiseline a više sone kiseline 40% u rastvoru vode, pošto je određena količina vode potrebna, da bi se dobio dovoljan produkt dekstrina. Reakciona masa zadržava oblik rastresite mase, koja pruža sonoj kiselini dobru napadnu površinu i lako se kreće kroz reakcioni sud. Kao što je pomenuto, mala količina sone kiseline, može se lako opet isterati iz rastresite mase i ponovo dobiti, a da se ne mora udaljiti, kao kod starijih postupaka, iz mase koja je kao testo, što je gotovo uvek skopčano sa velikim teškoćama. Da bi se dobio produkt šećera od 63% dovoljno je dodati 70% sone kiseline od 40% u rastvoru vode. Pri tome se ne gubi više od 5% sone kiseline, sračunato na količinu celuloze koja se pretvara u šećer.

Pri izvodjenju postupka uzima se celuloza ili celulozne materije kao strugotine, šuške i tome slično u podjednakom stanju suvoće od prilike 5% vlažnosti, 10 delova po težini takvog suvog materijala pomešaju se onda i u isto vreme hlade u zatvorenim sudovima u tankim slojevima, sa od prilike 7—11 delova po težini dobro rastvorene tečne sone kiseline u rastvoru od 40% i zasite se istovremeno sa od prilike dva dela po težini gasovite sone kiseline. Posle toga masa za pravljenje šećera previre u tankim slojevima pri temperaturi između 12 i 50°, što, prema temperaturi, može se opteretiti do 11 časova, a kod vrlo niske temperature još i duže. Pri tome se preporučuje, pomoću gasovite sone kiseline,

da se pusti povećani pritisak stuba sone kiseline za nekoliko santimetra, ili da se zagreje masa za nekoliko stepena preko temperature zasićenosti da bi se dobio nadpritisak. Time je stvaranje dekstrina završeno i dobiva se, na primer, pri upotrebi strugotina sivkasto crna, rastresita masa, koja se puši u slobodnom vazduhu.

Što se tiče ponovnog dobijanja sone kiseline, najpre se ovo samo delimično preduzme, i ispusti se masa iz suda za previrauje u jedan širok sud, i u njemu se dobiva na temperaturi između 15 i 30° i taj se sud spoji izlaznim ventilom, koji vodi gasove sone kiseline, a koji lako mogu biti odstranjeni, u jedan kompresor gde se oni sabijaju, ili se vode u jedan sud za ispiranje. Na taj način od jednog dela gasovite sone kiseline oslobodjena masa biva sada pri temperaturi od prilike 50° izložena u jednom trećem sudu, pritisku povećanom na 1—6 santimetra živinog stuba ili toploj, vazdušnoj struji, i taj sud, spojen je sa sudom za ispiranje u kome je voda ili slab rastvor sone kiseline, da bi se predstilirala sva slobodna gasovita ili tečna sone kiselina, koja se nalazi u masi.

Kako komprimirana gasovita sone kiselina tako i tečna, koja se nanovo dobiva u sudu za ispiranje kao rastvor sone kiseline, može se opet upotrebiti za presićavanje ili za vlaženje suve celuloze.

Na taj način skoro potpuno oslobodjena masa od svoje slobodne sone kiseline, kuva se zatim kao obično, dodavajući vodu, u velikim kacama da bi se dekstrin pretvorio u glikozu. Tako se dobiva rastvor glikoze, koji pokazuje još neke tragove sone kiseline. Ako su se upotreбили otpatci od drveta, ostaje još da se udali nepromenljivi lignin, koji se nalazi suspendovan. U tom cilju neutralizira se sa krećom i ostavi da pervire ili se procedi i ostavi da pevire filtrat. Odvojeni lignin potpuno je slobodan od tera i prilično je čist. Ako se želi samo dekstrin, onda se cedi i neutralizira potpuno u koncentrisanom rastvoru, usled čega tečan rastvor ispari u razredjenom vazdušnom prostoru.

Opisanim postupkom može se koristiti, pošto se počelo sa podjednako prosušenom sirovinom, da se izbegnu nepravilnosti u fabrikaciji. Uštedi se takodje gasovita sone kiselina za presićavanje, i potrebno je manje aparata za sprovođenje postupka, jer nastaje manja reakciona toplota. Pošto se brže dospeva do koncentrisanog rastvora, to je pri presićavanju razvijena toplota niža. Gasovita i koncentrisana sone kise-

lina obnavlja se u toku postupka u istom obliku, kao što je na početku upotrebljena.

Usled uproščavanja toka rada može se postupak sprovesti delimično ili potpuno do previranja u neprekidnom radu. Koristi od neprekidnog načina rada sastoje se u tome, da su gotovo potpuno isključeni gubitci koncentrisane sone kiseline.

Pri upotrebi strugotine dobiva se, posle pretvaranja u šećer, jedan krajni rezultat, koji zadržava svoju prvobitnu osobinu da je u prašku i rastresit, a da se ne peče, što je isključeno kod dosada poznatih postupaka. Zahvaljujući toj osobini produkta, moguće je skoro potpuno ponovno dobijanje sone kiseline. Kod sviju drugih postupaka naprotiv, dobiva se posle izvršenog previranja celuloze i njenog pretvaranja u dekstrin, masa kao kaša, iz koje se vrlo teško može ponovo dobiti upotrebljena sonda kiseline i ponajviše samo u tečnom stanju.

Grtez ilustruje jedno postrojenje za neprekidno izvodjenje napred opisanog postupka.

Aparat A (Fig. 1) služi za mešanje celulozne materije, na pr. strugotine, sa tečnom sonom kiselinom za presiđavanje smese. Strugotine se dobro prosuše pre nego što se unesu u aparat za mešanje A.

Aparat za mešanje A sastoji se iz tri, nameštenih cik-cak jedno preko drugo, lučnim cevima medju sobom spojenih cevi 1a, 1b, 1c, od materijala postojanog za kiseline, na pr. od poluporcelana. Svaka od ovih cevi za mešanje ima beskrajni zavrtnj, 2 koji sprovodi strugotine, dodirujući neprestano pomenutu cev. Na slobodnom kraju cevi 1a nalazi se levak za punjenje 3 sa pokretnim uvojkom 4 za primanje prosušenih strugotine. Na gornjoj strani svake cevi 1a, 1b, 1c namešten je po dužini jedan podmetac 5, u koji ulazi probušena cev 6 od materijala postojanog prema kiselinu.

Cev 6 cilindra za mešanje 1a spojena je sa jednim nenaznačenim sudom za koncentrisanu 40% sonu kiselinu, tako da su strugotine natopljene ovom kiselinom dok prolaze kroz cev 1a na celoj dužini. Priticanje iste udešava se prema količini strugotine kojom se puni. Cevi za gasovitu sonu kiselinu, koje se nalaze u podmetaču 5 cevi za mešanje 1b, 1c. pričvršćene su na jednom nepokazanom mestu u cilju, da presite strugotine natopljene sonom kiselinom. Pri koncentraciji otpočinje hidratazirajne drvenih ćelija, pri čemu ove, u svome daljem sprovođenju uvek više tonu

i gube u zapremini tako, da za drugi tok procesa upotrebljeni sud za previranje može biti znatno manji, nego što odgovara količini unete strugotine u levak za punjenje 3. Za vreme celog toka mešanja polivaju se cevi za mešanje 1a, 1b, 1c hladnom vodom po spoljnoj strani, ili se hlade na drugi način, da bi se obradivana masa držala na niskoj temperaturi. Pri tome se udesi tako, s jedne strane za dato vreme unesena masa u levak 3 i s druge strane slobodan prostor izmedju beskrajnog zavrtnja i obima cevi za mešanje, da uvek samo jedan tanak sloj mase dolazi za obradivanje i natapanje u aparat za mešanje.

Kroz ventil 7 dolaze presiđene sonom kiselinom natopljene strugotine u aparat za previranje B, koji je načinjen od materijala otpornog prema kiselinu. U ovome prelazi drvena materija u smesu glikoze i dekstrina.

U zatvorenom sanduku 8 aparata za previranje B nalazi se izvestan broj, jedno preko drugog nameštenih, beskrajnih traka 10a—10f, koje se pomeraju jedna prema drugoj i obrću se na valjcima 9. Kroz ventil 7, koji se zatvara, dolazi presiđena masa na traku 10a. Pošto se poslednja pokreće u pravcu strele, masa je nošena i dolazi kod 11 sa trake 10a na traku 10b i tako dalje, do izlaznog otvora 13, koji se zatvara. Pokretanje traka 10a—10f udesi se tako, da masa, dok se nalazi u aparatu za previranje B, ostaje dok se ne završi pretvaranje celuloze u šećer.

Pošto je izvedeno pretvaranje u šećer, dolazi masa kroz automatski ventil za zatvaranje 13 u aparat C, koji služi za ponovno dobijanje sone kiseline. Ovaj se sastoji iz jednog upravnog cilindra 14 od materijala otpornog kiselinu i spoljnjem pritisku. Cilindar 14 sadrži izvestan broj jedno preko drugo nameštenih ploča 15a—15g, takodje od čvrstog materijala.

Ploče 15a... su šuplje i napravljene da se mogu zagrevati toplom vodom, koja se dovodi kroz cev 17 a odvodi kroz cev 16. Ploča 15a ima u sredini otvor 18 i na spoljnjem obimu na gore ispupčenu ivicu 19. Sledeća ploča 15b ima manji prečnik i u sredini nema otvor kao prva ploča. Ploča 15c ista je kao ploča 15a, i tako se menjaju naizmenice ploče. Preko svake od ovih ploča 15a—15g pomeraju se strugači 21, koji su naspramno namešteni na jednoj dvostrukoj poluzi 20. Dvokrake poluge 20 pričvršćene su na ispravnom vretenu 22, koje naleže na osovinu sanduka, i koje se pokreće pomoću zupčanika 23, koji je na-

mešten na dnu sanduka. Strugači 21 nagnuti su tako prema obrtnom pravcu poluga, da se masa koja dolazi kroz ventil 13 u sanduk odvodi u tankim slojevima na neparne ploče otvora 18. i na parne ploče spoljne ivice; pri čemu masa pada sa jedne ploče na drugu koja dolazi i tako dalje, dok ne dodje u izlazni ventil 24, koji je u vezi sa jednim drugim aparatom, koji nije pokazan, a sličan je po osobinama aparatu C. U tome aparatu izložena je masa kao što je gore pomenuto, višoj temperaturi i jačem vakumu, da bi se po mogućstvu otklonile sve kiseline. Iz toga aparata dolazi masa u jedan sud za skupljanje, koji takodje nije predstavljen.

Pri prelazu mase preko zagrejanih ploča aparata C razvijena para sone kiseline i vodena para odvode se na podesan način kroz ventil 25 i nanovo dobivena sone kiselina odvodi se opet u sud iz koga se probušena cev 6 snabdeva sonom kiselinom.

Obrada i iskorišćavanje celulozne mase i ponovno dobijanje sone kiseline vrši se neprekidno, kao što je opisano.

Nameštanje postrojenja može biti izvedeno i na drugi način. Tako bi se na pr. mogao u mesto opisanog aparata za previranje sa pokretnim trakama 10a—10f upotrebiti jedan aparat sličan aparatu za previranje, ali bez mehanizma za grejanje.

Opisani postupak i za njegovo izvršenje pokazano postrojenje imaju prema do sada poznatim postupcima i postrojenjima u glavnome sledeća preimućstva:

1) Upotreba prosušenog materijala koji je već jednom iskorišćen.

2) Postupak se može izvoditi od početka do kraja, t. j. od obradjivanja izlaznih materija sonom kiselinom do previranja dobivenog rastvora šećera u neprekidnom radu.

3) Sone kiselina može se nanovo dobiti kako u gasovitom stanju tako i u rastvoru i neposredno ponovo upotrebiti o postupku.

Patentni zahtevi.

1) Postupak za pretvaranje celuloze i celuloznih materija u dekstrin i glikozu, obradjivanjem materija tečnom sonom ki-

selinom od 40% i presičavanjem gasovitom sonom kiselinom, naznačen time što se materija posle prvog dobrog sušenja i hladjenja u jednom zatvorenom sudu meša sa tečnom sonom kiselinom i jednovremeno presičava sonom kiselinom, posle čega dobivena masa u tankim slojevima previre na 12°—50° C., od prilike, i pri malom pritisku, iz toga se posle ponovnog dobijanja sone kiseline izvlači dekstrin i pored toga šećer.

2) Način izvodjenja postupka prema zahtevu 1, naznačen time što se pomešaju 10 delova prosušene materije sa 7—11, delova od prilike, sone kiseline od 40% i jednovremeno hladeći obradjuje se od prilike sa dva dela gasovite sone kiseline.

3) Način izvodjenja postupka prema zahtevu 1, naznačen time što se postupak, od natapanja celuloze sonom kiselinom do dobijanja rastvora dekstrina i šećera zaključno sa ponovnim dobijanjem sone kiseline, izvodi u neprekidnom radu.

4) Aparat za mešenje i zasićavanje prosušenog sirovog materijala sa tečnom i gasovitom sonom kiselinom, sastavljen iz jednog ili više beskrajnih zavrtnjeva i postrojenja za hladjenje u cilindru za mešanje naznačen time što cevi (6) služe za jednovremeno, ali posebno uvedjene tečne i gasovite sone kiseline.

5) Aparat za previranje mase zasićene sonom kiselinom, sastoji se iz jednog suda (B), u kome su pokretne trake 10a—10f, koje se svaka za sebe kreću i preko kojih neprekidno prolazi dobra materija kroz aparat dok se ne završi pretvaranje u šećer.

6) Aparat za ponovno dobijanje sone kiseline, sastoji se u tome, da su jednom sudu C naredjane šuplje ploče 15a—15g, koje se zagrevaju toplom vodom i imaju naizmenice u sredini i na obimu proreze za dobru materiju i preko tih ploča odvodi se ta materija pomoću strugača, koji stoji pod jednim uglom prema prečniku ploče.

7) Upotreba aparata prema zahtevu 6 za previranje odnosno za pretvaranje u šećer sirovine pomešane zasićenom sonom kiselinom.

