



PATENTNI SPIS BR. 6259

Dr. Heinrich Scholler, inžinjer, München.

Postupak za pretvaranje celuloze i tome slično u šećer.

Prijava od 19. aprila 1928.

Važi od 1. novembra 1928.

Traženo pravo prvenstva od 7. septembra 1927. (Nemačka).

Ekonomsko rešenje problema pretvaranja celuloze u šećer zahteva visoko iskorišćenje, a pri tome malu poltrošnju kiseline, dobijanje šećernih rastvora pogodne koncentracije, sastava i previranja uprošćenosti celokupnog procesa, dobijanje ostataka lignina u pogodnom obliku i njihovo iskorišćavanje.

Dati pronalazak ispunjava ove uslove čitavim nizom mera koje su potrebne ili korisne za rešenje problema.

Pretvaranje celuloze u šećer sa visokim iskorišćenjem prolazilo je do sada za rukom samo pomoću koncentrisanih kiselina.

Prema ispitivanjima prijavljivača može se tako isto celuloza kvantitativno razložiti u glukozu i po do sada poznatim postupcima za pretvaranje u šećer pomoću razređenih kiselina ako bi vreme hidroliziranja bilo dovoljno dugo; pri tome međutim nagrađena glukoza podleže jednom stalnom raspadanju, tako da se dobijaju samo rđava iskorišćenja.

Datim pronalaskom izbegavaju se ove pojave raspadanja. Ovo se postiže na taj način, što se glukoza koja se stvara za vreme zagrevanja pod pritiskom već posle kratkog vremena uklanja perkogiranjem (potiskivanjem) iz procesa i pogodnim merama (neutralisanjem, hlađenjem ili smanjivanjem pritiska) sačuva od raspadanja. Vreme prebivanja nagrađenog šećera treba pri tome da iznese samo jedan deo celokupnog trajanja hidroliziranja celuloznog materijala.

Ovim principom postižu se skoro kvantitativna iskorišćenja.

Pod perkolacijom podrazumeva se potiskivanje rastvorljivih tela pomoću tečnosti. Potiskivanje nagrađenog šećera za vreme zagrevanja pod pritiskom nazivaće se u daljem izlaganju „perkogirajuće pretvaranje u šećer“. Reakcioni sudovi nazivaće se perkoloratori. Tečnost koja služi za perkogiranje, na pr. zakišeljena voda ili t. sl. naziva se „perkolorirajuća tečnost“. Šećerni rastvori koje odilaze, nazivaju se začini.

Ali pošto celulozni materijal usled svoje voluminoznosti zauzima velike prostore potrebne su tako isto i odgovarajuće velike količine tečnosti za izvođenje perkolacije i brzo uklanjanje šećera.

Dobiveni rastvori usled toga sadrže samo malu količinu šećera.

Od ekonomske je važnosti u izvesnim slučajevima postizavanje veće koncentracije šećera.

Prema ispitivanjima prijavljivača dobijaju se znatno koncentrisaniji rastvori šećera, a da se pri tome iskorišćenje ne smanji, ako se smanje međuprostori celuloznog materijala, do kojih dopire tečnost za perkogiranje pa se u takvom stanju celulozni materijal pretvori perkogiranjem u šećer. Smanjivanje međuprostora može se postići presovanjem celuloznog materijala ili ispunjavanjem gasovitim ili čvrstim telima ili penušavim smešama gasa i tečnosti za perkogiranje.

Ova mera ima višestruke važnosti. Une-
se li se na pr. u perkolator presovanjem
dva puta veća količina celuloznog materi-
jala, nego što bi to bilo moguće bez pre-
sovanja, postižu se nasuprot radu bez pre-
sovanja sledeća preimućstva:

Prvo imaju rastvori šećeva koji izlaze
dvogubu koncentraciju.

Drugo sa istom aparaturom i istom koli-
činom kiseline dobija se dvoguba količina
šećera.

Treće, dejstvuje se na suprot procesu
raspadanja, jer se nagrađeni šećer poli-
skuje brže nego do sada.

Celulozni materijal može se presovati u
suvom ili vlažnom stanju, pre unošenja u
perkolator ili posle toga. U poslednjem slu-
čaju se celulozni materijal, shodno cilju,
zamesi u kašu sa tečnostima, vodom, začim-
nom ili prevrelim začinom i pod pritiskom
upušta u perkolator. Celulozni materijal o-
staje pri tome u presovanom obliku u pre-
kolatoru, dok tečnost otiče kroz pogodno
sitaste ili filtrirajuće naprave.

Ali pošto se u toku prelivanja u šećer
količina celuloze u perkolatoru smanjuje,
smanjuje se tako isto i brzina stvaranja še-
ćera, tako da koncentracija šećernog ra-
stvora koji izlazi opada, u koliko se reguli-
savanjem brzine proticanja ne dejstvuje su-
protno na opadanje koncentracije.

Pri upotrebi inkrustiranog celuloznog ma-
terijala ovaj nedostatak se uklanja samo
delimično naknadnim punjenjem svežim ce-
luloznim materijalom ili ispunjavanjem na-
stalih šupljina vazduhom.

Ovo se međutim može izbeći na taj na-
čin, što će tečnost za perkoliciranje ulaziti
na onom mestu, gde je materijal najjače
razložen, pa zatim prolaziti kroz u pola
razloženi materijal i najzad proticati kroz
sveži materijal (strujanje na suprot). Ovaj
princip strujanja na suprot može se prime-
niti kako kod jednog jedinog perkolatora,
tako isto i kod jedne baterije perkolatora.

Pri tehničkom izvođenju postupka na ve-
liko korisno je vršiti perkoliciju materijala
u većim slojevima.

Opasnost raspadanja već nagrađenog še-
ćera da se izbeći povećanjem brzine struja-
nja perkolicirajuće tečnosti.

Ako međutim to nije moguće usled ot-
pora presovanog celuloznog materijala, on-
da se može odgovarajućim snižavanjem re-
akcione temperature ili koncentracije kise-
line (koncentracije vodoničnih ionova) sma-
njiti brzina stvaranja šećera i njegovog ra-
spadanja i na taj način otkloniti štetan uti-
caj dužeg prebivanja šećera.

Ekonomski je od koristi da se, kao što
je pomenuto, postigne veća koncentracija
šećera. Tako na pr. iz koncentrisanih šećer-

nih rastvora postaju pri alkoholnom vre-
nju odgovarajuće velike koncentracije al-
kohola, što smanjuje troškove destilacije.

Moguće je povećati dobivene koncentra-
cije alkohola na taj način, što će se per-
kolicija izvoditi sa kiselim tečnošću koja
sadrži alkohol. Kao tečnost koja sadrži al-
kohol služi pogodno za perkoliciju jedan
deo prevrelog začina. Na mesto ovakvih
začina mogu se upotrebiti isto tako i pre-
vrele lužine, na pr. sulfitna lužina, koja se
dobija pri fabrikaciji celuloze.

Najpre se tako dobiju šećerni rastvori
koji sadrže alkohola, a posle njihovog vre-
nja povećanje koncentracije alkohola.

Na mesto nagomilavanja šećera, koji se
može raspadati, dobija se dakle povećanje
postojanog alkohola.

Ova mera može se primeniti u svima
slučajevima u kojima je produkt vrenja
postojan prema uslovima perkolicije.

Kako prevreli začini sadrži mahom u ma-
lim količinama belančevine velike molek-
ularne težine, koje se ne raspadaju i poli-
merne ugljene hidrate, koji se mogu razlo-
žiti hidrolizom pomoću kiseline i iskoristiti
to je upotreba prevrelog začina kao teč-
nosti za perkoliciju i u ovom pogledu od
koristi.

Gore pomenuti princip, da se perkolicira-
nje vrši strujanjem na suprot, pruža koristi
i u pogledu dejstva i neutralisanja kiseline.

Celulozni materijal ima često slabo ne-
utralizirajuće osobine. U takvim slučajevi-
ma vrše se neutralisanje kiseline u novo-
napunjenom celuloznom materijalu kroz koji
tečnost prolazi na posletku.

Neutralisanje kiseline ograničava se pri
primeni principa strujanja na suprot, narav-
no samo na materijal, kroz koji tečnost
prolazi na posletku, tako da u ostalom
materijalu kiselina stupa u dejstvo neo-
slabljenju.

U koliko neutrališuće dejstvo celuloznog
materijala još nije dovoljno za neutralisanje
kiseline od koristi je, da se neutralisanje
vrši u materijalu kroz koji tečnost na po-
sletku prolazi, pogodnim dodacima; pogod-
na neutrališuća tela mešaju se prethodno
sa celuloznim materijalom. Na taj način
olpada izvođenje neutralisanja u odvoje-
nom procesu.

Sam pogodna koncentracije i reakcije
dobijenih šećernih rastvora potrebno je za
vrenje šećernih sokova i dobijanje kvasca
i izvesna količina rastvornih jedinjenja azo-
ta, fosfora, kalijuma i magnezijuma. Za eko-
nomsko izvođenje postupka korisno je, da
se celuloznom materijalu pre perkolicije
dodaju prema potrebi organska ili neorgani-
ska jedinjenja azota, fosfora, kalijuma i ma-
gnezijuma, koja zatim u toku perkolicije

nagrađeni šećerni rastvor primi u sebe, iako da su rastvori koji izlaze bez dalje prerade pogodni za vrenje. Upotrebom hranljivih soli koje deluju neutrališuće (trikalcijski fosfat, amonijak-karbonat, amonijak, kalijum-karbonat, magnezijum-oksid i t. d.) može se dodavanje hranljivih soli i neutralisanje sokova spojiti.

Dodavanje organskih prenosilaca azotne i fosforne kiseline (klice slada, lupine) pruža pored gore pomenutih pećništava još i specijalne koristi.

Pre svega deluje princip perkolacije povoljno na razlaganje belančevine, pri čemu se pojedini komponente rastvorene belančevine udaljuju iz sistema i tako sačuvaju od raspadanja; nerastvorene belančevine međutim podvrgnu se intenzivnoj hidrolizi pomoću kiseline.

Zatim se još pomoću perkolacije skrob, celuloze, i hemi-celuloza organskih prenosilaca azotne i fosforne kiseline pretvaraju u šećer perkolicirajući i na taj način iskorišćavaju.

Povoljno pretvaranje smeše celuloze i skroba u šećer bilo je po dosadašnjim postupcima pretvaranja celuloze i skroba u šećer pomoću razređenih kiselina nemoguće, jer pretvaranje skroba u šećer biva mnogo brže nego pretvaranje celuloze u šećer, a nagrađeni šećer iz skroba bio je podložan raspadanju za vreme potrebne intenzivne hidrolize celuloze pomoću kiseline. Kako perkoliciranje sprečava raspadanje šećera može se celuloza smešati sa drugim ugljenim hidratima, koji se lako hidroliziraju zajedno pretvoriti u šećer sa dobrim iskorišćenjem.

Sadržaj dobivenih začina u redukujućem šećeru koji može previrati, daje se u nekim slučajevima još nešto povećati naknadnim hidroliziranjem kiselinom. Verovatno da se ova pojava može pripisati prisustvu celuloze. Ovakva naknadna hidroliza šećernog soka može se, shodno cilju, izazvati usporavanjem potpunog neutralisanja i hlađenja.

Za izvođenje procesa bez nezgoda od osobitog su značaja odnosi između napona pare tečnosti i pritiska pod kojim se radi. Proticanje perkolicirajuće tečnosti kroz celulozni materijal zahteva smanjivanje pritiska u pravcu strujanja. Ako pritisak pod kojim se radi padne na na kom mestu sistema ispod napona pare perkolicirajuće tečnosti, nastupa isparavanje, koje može dovesti do potpunog raspadanja nagrađenog šećera i celuloze koje još ima.

Da bi se ovakve nezgode izbegle, treba još od početka pritisak na kome se radi da bude znatno veći od nadona pare perkolicirajuće tečnosti, ili pomoću pogodnog

pada temperature smanjiti napon pare tečnosti u pravcu strujanja tečnosti. Stvaranje nadpritiska može se postići mehanički ili pomoću presovanog vazduha.

Ekonomičnost postupka povećava se dalje još i ponovnim dobijanjem one toplote koja je sadržana u začинима koji izlaze. Ovim začинима vodi se, shodno cilju, na suprot perkolicirajuća tečnost, tako da se istovremeno postiže hlađenje sokova i predhodno zagrevanje perkolicirajuće tečnosti.

Radi smanjivanja koštanja instalacije korisno je, već zagrejanom perkolicirajućom tečnošću koja je pod naponom, dodati kiselinu na podesan način tek pred ulazak u perkolicator, i na taj se način postižu velike uštede u aparaturi i armaturi, izrađenim od materijala otpornog prema kiselinama.

Dati postupak omogućava dobijanje lignina kao sporednog produkta u osobito čistom obliku. Male količine kiseline koje su se zadržale na ligninu, mogu se lako ukloniti ispiranjem vodom za vreme perkoliciranja ili posle njega.

Usled svog visokog stupnja čistote je lignin između ostalog osobito pogodan za spravljanje uglja visoke kalorične moći i bez pepela, a naročito za dobijanje aktivnog uglja, što je od važnosti za ekonomičnost celokupnog postupka.

Za spravljanje aktivnog uglja mogu se, shodno cilju, ostaci impregnirati metalnim solima još u perkolicatoru pre pražnjenja pa zatim posle pražnjenja ugljenisati.

Pod pojmovima „celuloza“ i „celulozni materijal“ podrazumevaju se drvo, slama, treset, trska, lišće, mahovina vareh i t. d.

Razređeni rastvor kiseline koji služi za perkoliciranje može se sastojati od neorganskih ili organskih kiselina ili kiselih soli, a isto tako mogu se upotrebljavati i smeše ovih tela.

Za izvođenje postupka dovoljne su koncentracije kiselina, koje su daleko ispod do sada uobičajenih koncentracija, pošto postoji mogućnost da se primeni dugo reakciono vreme i visoka temperatura, bez bojazni, da će se šećer raspasti. Tako na pr. postiže se izvođenje procesa sa koncentracijama sumporne kiseline ispod 0,1%.

Primer izvođenja pretvaranja u šećer: u pojedinačnom perkolicatoru:

130 težinskih delova sveže strugotine od metinara, koje imaju 100 težinskih delova suve supstance, perkoliciraju se u presaonom stanju i u sloju visokom 3 m i 12 sati sa 0,2% ne sumporne kiseline na temperaturi od oko 170°C i pod pritiskom od 15 atm. (mereno pri ulasku perkolicirajuće tečnosti u perkolicator), a ne ispod 10 atm. mereno pri izlazu začina iz celuloznog materijala. Pri tome se brzina strujanja regulisa-

va tako, da gustina začina ne prolazi 10° Balling-ovih a ne spadne ispod 10° Balling-ovih.

Celokupna količina dobivenih začina iznosila je 1000 težinskih delova.

Iznos bio je sračunat na suhu supstancu drvovine:

Redukujućeg šećera	43%
(odnosno šećer koji previre	38%)
lignin ostatak	30%

Patentni zahtevi:

1. Postupak za pretvaranje u šećer celuloze i celuloznih dekstrina i tome slično, pomoću razređenih kiselina pod pritiskom, naznačen time, što se nagrađeni šećer za vreme zagrevanja pod pritiskom, pre nego što podlegne ili se podvrgne raspadanju, udalji iz reakcionog suda i hlađenjem popuštanjem pritiska ili neutralisanjem pretvori u oblik, u kome više neće biti podložan raspadanju.

2. Postupak shodno zahtevu 1, naznačen time, što se nagrađeni šećer potiskivanjem (perkoliranjem) tečnostima udalji, shodno cilju, udalji perkoliranjem pomoću kiselih tečnosti.

3. Postupak shodno zahtevima 1 i 2, naznačen time, što prebivanje nagrađenog šećera, i šećera nagrađenog u početku isnosi samo jedan deo celokupnog vremena hidroliziranja.

4. Postupak shodno zahtevima 1—3, naznačen time, što se međuprostori materijala koji se ima pretvoriti u šećer, smanjuju pomoću presovanja sirovine, ili ispunjavanjem međuprostora, čvrstim ili gasovitim telima ili naknadnim punjenjem u toku procesa svežim celuloznim materijalom.

5. Postupak shodno zahtevima 1—4, naznačen time, što tečnost za perkoliranje ulazi na onom mestu gde je materijal jako razložen, zatim prolazi kroz u pola razloženi materijal i najzad protiče kroz sveže punjeni materijal.

6. Postupak shodno zahtevima 1—5, naznačen time, što se prevreli alkoholnih ili bezalkoholnih začini upotrebljuju kao tečnost za perkoliranje.

7. Postupak shodno zahtevima 1—6, naznačen time, što se celuloznom materijalu pre perkoliranja dodaju neutrališuća tela, koja stupaju u dejstvo sa perkolirajućom tečnošću koja teče na suprot i izazivanju potpuno ili delimično neutralisanje tečnosti koja proliče.

8. Postupak shodno zahtevima 1—7, naznačen time, što se celulozni materijal pre perkoliranja smeša sa neorganskim ili organskim hranljivim materijama (jedinjenja azota, fosfora, kalijuma i magnezijuma), koja zatim u toku perkolirajućeg pretvaranja u šećer dolaze u šećerne sokove koji se slivaju.

9. Postupak shodno zahtevima 1—8, naznačen time, što se celuloznom materijalu pre perkoliranja dodaju hranljive materije sa neutrališućim dejstvom.

10. Postupak shodno zahtevima 1—9, naznačen time, što se celulozni materijal u smeši sa drugim telima koja sadrže ugljene hidrate perkoliranjem pretvara u šećer.

11. Postupak shodno zahtevu 1—10, naznačen time, što se dobiveni šećerni sokovi podvrgnu naknadnoj hidrolizi.

12. Postupak shodno zahtevima 1—11, naznačen time, što se pritisak pod kojim se radi održava iznad pritiska pare tečnosti.

13. Postupak shodno zahtevima 1—12, naznačen time, što se u unutrašnjosti baterije proizvodi pad temperature u pravcu u kome tečnost struji.

14. Postupak shodno zahtevima 1—13, naznačen time, što se šećerni sokovi, koji izlaze, hlade tečnošću koja služi za prekoliranje, a koja struji u suprotnom pravcu.

15. Postupak shodno zahtevima 1—14, naznačen time, što se vreloj tečnosti, koja služi za perkoliranje i koja je već pod naponom, pre ulaska u perkolator dodaje kiselina.

16. Postupak shodno zahtevima 1—15, naznačen time, što se ostaci kiseline, koji su se zadržali za lignin (i t. sl.) izvlače pomoću vode (pod naponom).

17. Postupak shodno zahtevima 1—16, naznačen time, što se ostaci, koji zaostaju pri pretvaranju u šećer perkoliranjem ugljenišu.

18. Postupak shodno zahtevima 1—17, naznačen time, što se ostaci, koji zaostaju pri pretvaranju u šećer perkoliranjem, impregniraju metalnim solima u perkolatorima a zatim dalje prerađuju u aktivan uglj.

19. Postupak shodno zahtevima 1—18, naznačen time, što se pretvaranje u šećer perkoliranjem, izvodi pomoću mineralnih kiselina, čija je koncentracija ispod 0,5%.