

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 55 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 1. AVGUSTA 1929.

PATENTNI SPIS BR. 6165.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt na Majni, Nemačka.

Postupak za dobijanje celuloze bez lignina.

Prijava od 11. februara 1928.

Važi od 1. septembra 1928.

Traženo pravo prvenstva od 16. februara 1927. (Nemačka).

Nadjeno je da se celuloza bez lignina dobija u jednom toku rada, ako se celulozni materijal, drvo, slama, trave i tome slično, koji se može na podesan način prethodno obraditi, obradjuje na običnoj temperaturi sa rastvorima zemno-alkalnih hipohlorita, i to tako, da se upotrebi rastvor srazmerno visoke početne koncentracije, čije dejstvo u toku okluzionog procesa postepeno opada i najzad pada na nulu. Celokupna količina rastvora koji u početku zadrži više od 2% dejstvujućeg hlora, određuje se prema početnom materijalu koji se upotrebljuje. Na pr. za jelevinu, koja se predhodno obradi alkali-jem upotrebljuje se aktivni hlor oko 50 posto od težine sirovine celishodno u obliku rastvora kalcium-hipohlorita, koji sadrži 2,8 posto aktivnog hlora. Da bi se ugljena kiselina i druge kisele materije koje postaju pri razlaganju lignina učinile nesškodljivim, dodaje se za vreme procesa postepeno krečna kaša toliko, da lužina uvek pokazuje slabo krečnu alkalnu reakciju a da sadržina slobodnog kalcium hidroksida ne bude po mogućstvu nikad veća od 0.15 posto.

Ako se radi na napred opisani način, onda po završenoj okluziji nema više aktivnog hlora i rezoljuća celuloza ne pokazuje nikakvu reakciju na lignin. Dobiveni vlaknasti proizvod dobro se beli i podesan je za mnoge primene.

Postupak okluzije iz ovog pronalaska predstavlja čist oksidacioni proces. Dodavanjem zemno-alkalija sprečava se stvaranje ma u kojoj fazi procesa, slobodno podnlorne kiseline i time elementarnog hlora, koji, kao što je poznato, u svakom obliku znatno napada celulozu vlaknastog materijala (sравни Renker »Ueber Bestimmungsmethoden der Celluloze, Berlin, 1910., str. 49). Ovaj postupak razlikuje se baš time, u principu, od onih metoda, koje potpuno ili delimično — vrše okluziju sa podhlornom kiselinom odnos. sa hlorom i koji u glavnom predstavljaju procese hloriranja.

Zatim je odavna poznato, da se celulozni materijal obradjuje sa rastvorima hipohlorita. U koliko se tiče prakse, cilj je ovoj obradi bio prvenstveno u tome, da se drvo ili drvene strugotine oslobode bojnih sastojaka, da bi se te sirovine moge preraditi u belu hartiju. Reč je u glavnom o procesu beljenja — sравни nem. patente 189. 882 i 353. 105).

Što se tiče same okluzije drveta, slame itd. dakle dobijanja celuloze pomoću hipohlorita, to i o tome postaje više podataka u literaturi. Kod starijih postupaka, gde se upotrebljava rastvor hlornog kreča, nije se vodilo računa o tačnom pridržavanju uslova. Step en datog alkaliteta — bilo alkaliti zemno-alkali — nije uziman u obzir. Pošto se nije znalo, da samo pri

odredjenoj koncentraciji slobodnog zemno-alkalnog hidroksida za vreme cele okluzije ova povoljno teče, samo se po sebi razume da ranije nije bilo moguće regulisano izvodjenje reakcije uz znatnu uštedu u vremenu i hloru pri istovremenom poboljšanju kakvoće celuloze.

U novije doba Renker (citirano delo str. 77 i sledeće) je opisao jedan opit za okluziju drveta, iz koga se vidi, da se već na običnoj temperaturi pri upotrebi polunormalnog — dakle prilično slabog — rastvora natrium-hipohlorita vlakna celuloze jako štete, činjenica, koja je bila opažena i od ranijih drugih istraživača. Inače je jasno, da se takvo štetno dejstvo na vlakna na povećanoj temperaturi, kao što je predloženo u americkom patentu Br. 616.139 mora još više manifestovati.

Zbog toga je docnije predloženo, da se ligninske materije ne nište potpuno oksidacijom već blagim oksidiranjem, prevode u druga alkalno-rastvorna jedinjenja koje se onda za vreme procesa ili u jednom sledećem specijalnom toku rada moraju rastvoriti intenzivnom i učestanom obradom sa alkalima sumpornim alkalima ili alkalnim sulfitima. Takav postupak, pak ne samo što je znatno nezgodniji od postupka po pronalasku, već se i u osnovi od njega razlikuje. Po ovom našem postupku ne oksidira se »blago« kao i tamo, već se naprotiv celulozna materija podvrgava energičnom, i ako kratkom oksidisanju.

U ovome leži suština ovog pronalaska. Opaženo je, da se u prisustvu više ili manje slobodnog alkalijskog ne vrši nikakav ili samo usporeni napad hipohlorita na lignin, dok se s druge strane eventualno razgolićeno celulozno vlakno šteti dužim dejstvom kojeg je usled toga potrebno. Ovim opažanjem potvrđene su i publikacije Renker-a. Nezgodna se po pronalasku uklanjanja u ovom postupku time, što se mesto alkalijskog upotrebljava kakav zemno-alkali, prvenstveno negašeni kreč. Ovim se ne usporava oksidativni napad na inkruste i rastvor se ne bogati sa tako isto sputavajućim alkalnim karbonatima, već se obrazovana ugljena i druge kiseline odvođe kao teško rastvorljive krečne soli. Upotrebom kalcijum-hipohlorita rastvora sa prilično visokom početnom koncentracijom, prvi napad upravljen je isključivo na lignin, koji se oksidativno potpuno razlaže i bez ostatka razoravanja. Kako koncentracija u aktivnom hloru time stalno opada u tolikoj meri u koliko se lignin više razorava i razgolićuju celulozna vlakna, to se poslednja štite i štede u najvećoj meri.

Okluzija napreduje brzo i završena je u srazmerno kratkom vremenu. Dok je vreme dejstva natrium hipohlorita po Renker-u trajalo jedan dan, ovde se proces svršava za nekoliko časova. Povećanje temperature usled samozagrevanja za vreme procesa je umereno. Prostim spoljnim hladjenjem može se ako treba, ukloniti svako oštećenje.

Da će tako energična oksidacija, kao što se izvodi po ovom postupku dati tako povoljne rezultate u pogledu na celulozu nije se nikako moglo predvideti prema mnogobrojnim publikacijama i predstavlja iznenadjujući efekat. Osim toga ovaj postupak, na suprot poznatim, znači znatan dobitak u vremenu i uštedu u toplotnoj energiji. Postupak se tehnički vrlo lako izvodi i predstavlja u celosti veliki napredak.

Primeri:

1.) Količina od 4 kg. drvene vune sa 0.5 postotnom natronovom lužinom na oko 95° predhodno obradjenom i opet razluženom — u vlažnom stanju, dodaju se 65 litara kalcijum-hipohlorit rastvora koji sadrži 2,8 posto aktivnog hlora i 0.15 posto kalcijum-hidroksida. U toku procesa okluzije, pri kojoj se temperatura održava između 20 i 45°, dodaje se rastvoru postepeno krečno mleko, koje sadrži 200 gr. kalcijum-hidroksida toliko da se taman može dokazati izvesna količina slobodnog kalcijum-hidroksida za vreme cele okluzije. Ako se floro-glucin proba na lignin na primerku biljnog vlakna ne može više izvesti, onda se dobivena celuloza oslobadja od lužine, do neutralnosti pere vodom i najzad uklanjanjem kiselina potpuno oslobadja kreča i neutrališe. Iskorišćenje u osušenoj celulozi iznosi oko 55 posto od upotrebljenog početnog materijala.

2.) Količina od 4 kg esporta sa 0.5 posto natronovom cedji na oko 95 predhodno obradjenom i opet razluženom dodaju se u vlažnom stanju pri 20° C 50 litara kalcijum-hidroksida. U toku okluzije rastvoru se postepeno dodaje toliko krečnog mleka, koje sadrži 150 gr. kalcijum-hidroksida, da se slobodni kalcijum-hidroksid još jedva opaža za vreme cele okluzije i ne prelazi 15 posto. Ako je floro-glucin proba na lignin negativna, onda se dobivena celuloza oslobadja lužine, vodom i najzad uklanjanjem kiselina oslobada kreča i neutrališe. Iskorišćenje u suvoj celulozi iznosi oko 55 posto od upotrebljene početne sirovine.

Patentni zahtev:

Postupak za dobijanje celuloze bez lignina, pomoću zemno-alkalnog hipohlorita, naznačen time, što se celulozni materijal u odgovarajućoj podeli obradjuje bez spoljnog dovoda toplote i na temperaturama

ne preko 45° sa količinom rastvora zemno-alkalnog hipohlorita, koji sadrži najmanje 2 posto aktivnog hlora i koji se uvek održava slabo zemno-alkalan, koja je količina rastvora upravo dovoljna za potpunu oksidaciju lignina.

Klasa 35 (3)

INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 31. Decembra 1929.

PATENTNI SPIS BR. 6631

The International Sugar And Alcohol Company Limited, London.

Postupak za obradu materijala, koji sadrže celulozu, pomoću mineralnih kiselina.

Objava od 14. februara 1929.

Valj od 1. juna 1929.

Ovaj se pronalazak odnosi na obradu materijala, koji sadrže celulozu, sa mineralnim kiselinama. Ako se drugonast obradjuje sa jednostavnom količinom poželjne kiselotine, sa 40% hlorovodonične kiseline na 18°C, dobije se gusle osam časova sakarifikacije drveta do 66,6%, i više. U industrijskoj proizvodnji šećera iz drveta stoji se difuzionim principom. Točnost prvo dobivena, koja sadrži rastvoreni celulozu i mlatu visok hlorovodonične kiseline, nekoliko se puta meša sa drugom kiselotinom, pri čem sadržina hlorovodonične kiseline neprekidno opada a sadržina mlatine celuloze raste.

Kad se mineralna kiselina ili međuprodukt, koji sadrži celulozu i mineralnu kiselinu, dovode u dodir sa osušenom strugotinom i difuzorima, eksotermna reakcija može izazvati vrlo neželjeno povećanje u temperaturi, koja, zaviseci od okolnosti (koncentracije spoljne temperature i koncentracije) može prouzrokovati kipuće hlorovodonične kiseline, usled čega nastupa karbonizacija celuloze i šećera i obradjuje se furfural i aldehydne kiseline.

Ekperimentirano je pokazano da se dodavanjem mineralne kiseline ili dobivenih međuprodukata osušenoj strugotini, oslobađaju približno 35 k. cal iz jednog kilograma strugotina.

Pri punjenju difuzora, toplota se gubi u prvim delovima lećnosti, koji se dodaju sa materijalom (drvo) koje sadrži celulozu. U slučaju suvog drveta nastaje (ruk-

ke) se grupišu u više ili manje velike grudve, pošto oni lagano apsorbuju lećnost. U ovim lećnostima oslobađaju se, čija unutrašnjost ostaje suva, mogu nastupiti naročito visoke temperature i karbonizacije.

Postupak po ovom pronalasku odlikuje gore pomenute neželjene sigurnim sprečavanjem neželjenog povećavanja temperature. Toplota, koja se oslobađa ekzotermnom reakcijom, koristi se primenjuje za održavanje temperature difuzora na željenom stepenu. Sa tim ciljem se materijal, koji sadrži celulozu prethodno smesi (mešaje) u mešaju sa jednim delom mineralne kiseline, koja se deli sa sakarifikacije ili sa jednim delom međuprodukta, koji sadrži mineralnu kiselinu i celulozu prethodno prečišćenu u bateriji difuzora, po se po tom vodi difuzora. Usled ovog prethodnog mešavanja sa delom kiseline ne mogu nastupiti lećne visoke temperature u operatu, kad se mešani materijal dovode u dodir sa drugim delom kiseline u istom. Temperatura, nezavisno od spoljne temperature, može se stalno držati ispod 30°C. Uz to se takav deo ovog materijala može izabrati za prethodno mešanje, da u difuzorima stigne najpovoljnija temperatura za proces sakarifikacije i j. 25-30°.

Uz to pronalazak daje još druge prednosti. Dobiti. Nađen je, da se usled prethodnog mešanja sa kiselinom ili šećernom kiselom nastojanjem može postići iznenađujuće ubrzanje celokupne sakarifikacije. Ako se na pr. polovina celokupnog rastvora u-

