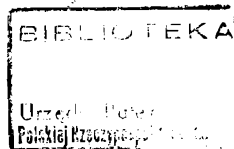


Warszawa, 30 sierpnia 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



C 13k 1/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18254.

Kl. 89 i, 1/02.

Heinrich Scholler
(Monachjum, Niemcy).

Sposób scukrzania celulozy i podobnych materiałów rozcieńczonymi kwasami pod ciśnieniem.

Zgłoszono 31 października 1930 r.

Udzielono 7 kwietnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 9 grudnia 1929 r. dla zastrz. 1—6 (Niemcy).

Sposób scukrzania celulozy zapomocą wyługowywania pod ciśnieniem rozcieńczonymi kwasami jest znany.

Według powyższego sposobu rozcieńczony kwas przepływa pod ciśnieniem podczas ogrzewania przez materiał celulozowy, usuwając tworzący się cukier po krótkim przebywaniu w hydrolizatorze, chroniąc go tem samem przed rozkładem.

Tym sposobem uzyskuje się stosunkowo słabe roztwory, w których nie można podnieść zawartości cukru bez uszczerbku dla wydajności ponad 5—6%, nawet przez zastosowanie prasowanego materiału celulozowego i zasady przeciwprądu.

Sposób według wynalazku usuwa te braki. W przeciwstawieniu do sposobu

znanego, według niniejszego sposobu ciecz ługującą przepuszcza się przez celulozę oddzielnymi porcjami, w określonych odstępach czasu, usuwając co pewien czas utworzony cukier z hydrolizatora i pozostawiając materiał celulozowy w stanie zwilżonym lub półsuchym aż do obróbki następną porcją cieczy.

Oddzielną porcję cieczy wypiera się z hydrolizatora parami lub gazami. Od wyparcia jednej porcji cieczy aż do dopływu następnej materiał celulozowy znajduje się pod ciśnieniem i w stanie gorącym i więcej lub mniej wilgotnym, otoczony gazem lub parą, użytą do wypierania, przy czem proces scukrzania odbywa się w dalszym ciągu dzięki przyczepności kwaśno

reagującego płynu zwilżającego. Nasuwająca się obawa, iż w czasie przerwania przepływu cieczy wystąpią niekorzystne zjawiska rozkładu nie potwierdziła się. Zwiększenie szybkości przepływu porcji cieczy usuwa również te zjawiska bez uszczerbku dla zamierzonego zwiększenia stężenia roztworów.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku dobrze jest użyć mniej lub więcej sprasowany materiał celulozowy i zastosować ługowanie w przeciwnym kierunku. Przy zastosowaniu przeciwnego przepływu cieczy przechodzi najpierw do materiału silnie wyczerpanego, następnie do materiału mniej zużytego, a w końcu przechodzi przez świeży materiał. Przy zastosowaniu jednego hydrolizatora sposób przeciwnego przepływu przeprowadza się przy równoczesnym doprowadzaniu materiału celulozowego i usuwaniu ligniny; jednakowoż pod względem technicznym prościej jest używać połączone w przeciwnym kierunku baterie hydrolizatorów.

Dobrze jest również podwyższyć temperaturę podczas procesu, ponieważ początkowo wystarczy 150—170°C, jednak dla przyspieszenia końcowej reakcji korzystniejsze są temperatury 170—190°C. Przy zastosowaniu stopniowania temperatury i zasady przeciwnego przepływu spadek temperatury następuje w kierunku przepływu cieczy.

Przepływ cieczy przez materiał celulozowy odbywa się pod własnym ciężarem lub też pod ciśnieniem wytworzonej przez ciecz pary, przyczem przyspieszenie ruchu cieczy może nastąpić przez obciążenie porcji cieczy. W podobny sposób odbywa się przepływ cieczy przy zastosowaniu baterii hydrolizatorów. Ponieważ przy zastosowaniu spadku temperatur znacznie maleje ciśnienie par w kierunku przepływu, możliwy jest przepływ cieczy przy pomocy prężności wytworzonej przez nią pary przez całą baterię.

Wprowadzanie pary lub gazu w celu przedsięwzięcia przepływu cieczy może nastąpić przy użyciu całej baterii do każdego poszczególnego hydrolizatora, przyczem hydrolizator, umieszczony przed miejscem dopuszczania pary, oddziela się zaworem przepustowym od hydrolizatora, leżącego poza miejscem dopuszczania.

Celem przyspieszenia ruchu cieczy wprowadza się sprężoną parę lub gazy (azot, dwutlenek węgla, powietrze). Pary lub gazy, pobrane przy ewentualnym odciążeniu, można sprężyć i ponownie wprowadzić do systemu.

Ciecz doprowadza się do aparatów za pomocą pomp i tym podobnych urządzeń, które można włączyć w przewody aparatów.

Materiał celulozowy podczas ługowania znajduje się w dwóch różnych stadiach, a mianowicie w stadjum, kiedy ciecz przechodzi przez celulozę wypierana parą lub gazem z stosunkowo dużą szybkością i zabiera utworzony cukier, i w stadjum spokoju, podczas którego ciecz pozostała działa w dalszym ciągu na celulozę w obecności gazów lub par. Okresy te zmieniają się wzajemnie.

Rysunek przedstawia dla przykładu urządzenie do przeprowadzenia sposobu według wynalazku, a mianowicie na fig. 1 — urządzenie do scukrzania w jednym hydrolizatorze, a na fig. 2 — urządzenie do scukrzania według zasady przeciwnego przepływu w baterii hydrolizatorów.

Urządzenie, przedstawione na fig. 1, składa się z hydrolizatora 1, wyłożonego kwasoodpornym materiałem, albo ołowiem lub miedzią; hydrolizator posiada w górnym końcu zasuwę 7 do wprowadzania materiału celulozowego i rurę dla dopływu płynu hydrolizującego i pary, a w dolnej części otwór do usuwania ligniny, oraz część stożkowatą, przystosowaną do wypływu roztworu cukru. Przy dolnym stożku znajduje się kwasoodporny filtr 2, słu-

zący do oddzielania roztworów cukrowych od osadu. Dolna część hydrolizatora 3 może być trochę zwężona, przez co osiąga się to, iż masa ligninowa, opadająca pod koniec zabiegu wdół i kurcząca się, wypełnia lepiej dolną część hydrolizatora i przylega mocno do ścian, co pozwala na lepsze wylugowywanie.

Ponadto urządzenie zaopatrzone jest w zbiornik pary (4) pod ciśnieniem kilku atmosfer z przewodem tłoczącym i zaworem 5. Suchy lub mokry materiał celulozowy wprowadza się wpierw do odpylacza komorowego 40, skąd przez zasuwę 7 wpada on do hydrolizatora 1. Po napełnieniu hydrolizatora materiałem celulozowym zamyka się zasuwę 7 i otwiera szybko zawór 5 od zbiornika 4 aż do uzyskaniażądanego ciśnienia w hydrolizatorze 1. Para (najlepiej nasycona) wpada przez szeroki przewód i szeroko otwarty zawór 5 do hydrolizatora 1 i ubija momentalnie materiał celulozowy do około $\frac{1}{3}$ objętości pierwotnej. Nie jest konieczne wypuszczanie pary w dolnym końcu hydrolizatora 1, jednakże ubicie celulozy jest lepsze, jeśli znajdujące się w niej powietrze i nieco pary wypuści się zaworem 6.

Dla dobrego ubijania celulozy przewód i zawór 5 muszą być odpowiednio szerokie, aby wskutek nagłego wpuszczenia pary materiał celulozowy doznał gwałtownego wstrząsu.

Dzięki temu, iż ubijanie trwa kilka sekund, zużycie pary jest nieznaczne. Wprowadzona para skrapla się i ogrzewa materiał celulozowy, przez co jest wyzyskana.

Po skończonem ubiciu zawór parowy 5 zamyka się, a utworzoną dolną przestrzeń wypełnia się świeżym materiałem celulozowym przez otwarcie zasuwę 7.

Po kilkakrotnem ubijaniu parą i dosypywaniu celulozy hydrolizator wypełnia się całkowicie celulożą. Siła ubicia zależy od ciśnienia pary oraz od nastawienia zaworu 5 i może być w ten sposób dowolnie

regulowana. Zamiast pary można użyć wody pod ciśnieniem (roztwór cukru) lub też inny płyn, lub powietrze, azot, kwas węglowy. Również w tym przypadku należy wprowadzać wystarczającą ilość płynu lub gazu nagle do wnętrza hydrolizatora 1, w celu silnego sprasowania w ciągu kilku sekund.

W pewnych wypadkach ubijanie materiału może się odbywać w ten sposób, że z hydrolizatora 1 wpierw wypompowuje się powietrze, poczem dopiero wpuszcza się nagle płyn lub gaz pod ciśnieniem.

Poza tem urządzenie składa się z małej pompy 9 do kwasu i dużej pompy wodnej 10, poruszanych silnikiem 12 i sprzęgniętych ze sobą. Pompę 9 zasila się mocnym kwasem, na przykład 40% -owym kwasem siarkowym ze zbiornika 11. Najlepiej gdy pompy pracują tylko przez czas trwania wylugowywania. Pompa wodna pompuje wodę przy ciśnieniu 15 atm przez podgrzewacz 14, ogrzewany gorącym sokiem, płynącym w przeciwnym kierunku. Gorąca woda dopływa przewodem 15 do przegrzewacza 16 ze skraplaczem 17. Tu ogrzewa się wodę świeżą parą do żądanej temperatury (160 — 195°). Przewodem 18 woda o temperaturze 160 — 195°C dopływa do miejsca 20, gdzie miesza się z silnym kwasem, doprowadzanym pompą 9. Stężenie mocnego kwasu w zbiorniku 11 i stosunek ilości przepompowywanych przez pompę 9 i 10 są tak dobrane, aby ciecz hydrolizująca zawierała na przykład 0,2% kwasu siarkowego lub 0,1% kwasu solnego. Ciecz hydrolizująca płynie przewodem 21 do zbiornika 22, a stąd przewodem 23 do rozdzielacza 24 i do hydrolizatora 1. Zbiornik 22 posiada urządzenie regulujące i elektrycznie wyłączające silnik przy uzyskaniu ciśnienia około 15 atm, a jeśli potrzeba to wpływa regulująco na liczbę obrotów silnika.

Parę świeżą o 15 atm doprowadza się przewodem 26 i zaworem redukcyjnym

27. Przy pomocy zaworu 27 zmniejsza się na początku reakcji ciśnienie pary do 7 atm, co odpowiada temperaturze około 170°C. W trakcie procesu można ciśnienie stopniowo regulować tak, iż wzrasta do 8, 9, 10, a w końcu do 15 atm, co odpowiada wzrostowi temperatury od 170—195°C.

Od przewodu parowego 26 odchodzą za zaworem redukcyjnym 27 przewody parowe 28, 29 i 30. Przewód parowy 26 prowadzi do zbiornika pary 4. Przewód parowy 28 służy, jak już wspomniano, do zasilania podgrzewacza 16. Przewód parowy 29 prowadzi do zbiornika 22, a przewód 30 do hydrolizatora 1.

Roztwór cukrowy po przejściu przez filtr 2 dostaje się przez zawór 32 przewodem 33 do naczynia 34, wypełnionego fosforytem, w celu zobojętnienia słabej kwasowości roztworu cukru, przyczem sok cukrowy pobiera kwas fosforowy tworząc fosforan jednowapniowy. Zobojętniony sok przechodzi przez przewód 35 do podgrzewacza 14, oddaje swoje ciepło świeżej wodzie płynącej w przeciwnym kierunku, dochodzi przewodem 36 do zaworu dławikowego 37, a stąd do zbiornika soku 38.

W celu szybkiego i zupełnego usunięcia ligniny z hydrolizatora 1 stosuje się przenośną wiertarkę 39. Okresowy przebieg przedstawia się następująco.

Otwiera się przewody 29 i 23, przez co ciecz, znajdująca się w zbiorniku 22, zostaje doprowadzona przewodem 23 do hydrolizatora. Po opróżnieniu zbiornika 22 zamyka się przewody 29, 23 a otwiera zawory 31 i 32 tak, iż ciecz opuszcza hydrolizator 1, przechodząc przewodem 33 do podgrzewacza 14. Dławik 37 otwiera się na tyle, aby ciśnienie przed dławikiem było tylko nieco niższe niż w przewodzie 30. Różnica ciśnień może wynosić na przykład 1—2 atm. Podczas spuszczenia cieczy z hydrolizatora pracują pompy 9 i 10 napełniając zbiornik 22.

Opisane urządzenie, zwłaszcza zbior-

nik 22, umożliwia równoczesny przepływ świeżej wody i soku przez podgrzewacz mimo, iż dopływ płynu hydrolizującego do hydrolizatora i wypływ soku z hydrolizatora nie następują równocześnie.

Po przejściu płynu, znajdującego się w hydrolizatorze, i napełnieniu zbiornika 22 świeżym płynem może nastąpić przerwa w pracy, podczas której zamyka się przewód 23, a zawory 31 i 32 częściowo lub też całkowicie. Podczas przerwy w pracy scukrzanie celulozy odbywa się w dalszym ciągu bez przeszkody przy temperaturze 150—195°C i odpowiednim ciśnieniu.

Czas wpuszczania i wypuszczania cieczy i przerwa w pracy mogą być różne. Poszczególne okresy mogą również wkraczać jeden w drugi, na przykład może się rozpocząć spuszczenie płynu zanim zostało ukończone doprowadzanie płynu. Podczas przerwy w pracy może się jeszcze odbywać odpływ soku; w końcu można nie stosować przerwy w pracy, a wreszcie może wpływać świeża porcja płynu zanim poprzednia opuści hydrolizator.

Fig. 2 przedstawia układ baterji przeciwprądowej. Urządzenia do wymiany cieplnej i wyposażenie hydrolizatorów przedstawiono na fig. 1 i omówiono poprzednio szczegółowo. Na fig. 2 przedstawiono baterję, złożoną z 8 hydrolizatorów 41—48 po 2000 litrów pojemności. Każdy hydrolizator może pomieścić przy odpowiednim ubiciu 500 kg trocin i około 1500 litrów płynu. Hydrolizator 41 zawiera mocno wyczerpany materiał, następne hydrolizatory 42—46 — stopniowo mniej wyczerpany. Hydrolizator 46 wypełniony jest świeżym materiałem, hydrolizator 47 napełnia się, a 48 wypróżnia. Wszystkie hydrolizatory połączone są z przewodem dopływowym 49 zapomocą zaworów przepustowych 50. Od jednego hydrolizatora do drugiego oraz od hydrolizatora 48 do hydrolizatora 41 prowadzą przewody 51 z zaworami prze-

pustowemi 52. Dolna część przewodu 51 połączona jest zaworami 53 z przewodem odpływowym 54. Przewód parowy lub gazowy 55 połączony jest zaworami 56 z górną częścią każdego hydrolizatora. Ewentualnie między zawór 56 i wejście do hydrolizatora celem użytkowania pary odchodowej można umieścić skraplacz pary 57. Przy pomocy skraplacza pary można ewentualnie odbierać przewodem 58 z połączonych z nim hydrolizatorów 43 i 46 parę odlotową.

Porcje płynu wtłacza się wpierw przewodem 49 pod ciśnieniem do hydrolizatorów, a następnie przechodzą one (przez nacisk pary ewentualnie z przewodu 55) z jednego hydrolizatora do następnego, dopóki nie opuszczą baterji przez zawory 53 i przewód 54. Przewodem 54 płynie ciecz do urządzenia skraplającego i odprężającego.

Para (lub gazy), znajdująca się w zbiornikach może być przez dopływający płyn skroplona lub wytłoczona. Zawór 53 przy ostatnim hydrolizatorze otwiera się każdorazowo podczas wpuszczania porcji płynu a po wpuszczeniu zamyka się go. Otwieranie i zamykanie odbywa się ręcznie lub automatycznie.

Na rysunku przedstawiono urządzenie w chwili, gdy w hydrolizatorze 41 znajduje się 1000 litrów płynu, który przetłacza się właśnie do hydrolizatora 42. W tym samym czasie przetłacza się poprzedzającą porcję płynu z hydrolizatora 44 do hydrolizatora 45. Hydrolizatory 43 i 46 zawierają materiał, zwilżony płynem oraz parę. Temperatury w hydrolizatorach wynoszą 195 — 140°, przyczem w hydrolizatorze z materiałem prawie wyczerpanym panuje najwyższa temperatura.

Płyn hydrolizujący może zawierać kwasy nieorganiczne, organiczne lub kwaśne sole lub mieszaniny tych środków.

Pod celulozą i podobnemi materiałami, rozumie się wszelkie materiały celulozowe

jak drzewo, słoma, trzcina, torf, zielska, mech, plewy i tym podobne.

Sposób według wynalazku niniejszego różni się szczególnie tem od dotychczasowych sposobów wyługowywania, że ciecz nie płynie stale przez materiał celulozowy, lecz w pewnych odstępach czasu i w ograniczonej ilości, przyczem scukrzanie odbywa się też i podczas przerw w przepływie.

W ten sposób osiąga się tę korzyść, iż z mniejszemi ilościami płynu ługuje się cukier w takim samym czasie, jak przy znanych sposobach, przez co uzyskuje się odpowiednio wyższe stężenie soku, przyczem można zwiększać porcję płynu i równocześnie szybkość przepływu i otrzymywać znaczniejszą wydajność cukru, gdyż tym sposobem okres reakcji się zmniejsza.

Sok, otrzymany sposobem według wynalazku, zawiera małe ilości aldehydów i innych substancyj, powstrzymujących fermentację, które utrudniają zużytkowanie soków i stosowanie go w przemyśle. Stwierdzono w sokach obecność furfuruolu i formaldehydu. Jeżeli nie stosuje się przeciwko trującemu działaniu tych substancyj środków zaradczych, wówczas powstrzymują one fermentację, naprzykład soki surowe, zubożone, otrzymane niniejszym sposobem z drzewa świerkowego fermentują nawet po dodaniu dużej ilości drożdży i organicznego azotu bardzo wolno. Zastosowanie odtrutek dla soków i przeprowadzenie ich w cukier, łatwo ulegający fermentacji, w sposób ekonomiczny są częścią ogólnego zagadnienia.

Doświadczenia wykazały, że w soku, otrzymanym przez scukrzenie drzewa konieczna jest zawartość minimalna soli fosforowych i siarkowych oraz azotu organicznego. W odniesieniu do zawartego cukru redukującego potrzebne są dawki 0,2% — 2,0% kwasu fosforowego (P_2O_5) i 1 — 5% kwasu siarkowego (SO_2) oraz 0,5 — 5% azotu (N). Przyczem zapotrzebowanie na azot może być pokryte w $\frac{3}{4}$ częściach przez

azot nieorganiczny, jednakowoż $\frac{1}{4}$ część dawki azotu musi się składać z azotu organicznego. Soki zawierające już kwas fosforowy, azot i kwas siarkawy w przytoczonych stosunkach ilościowych, poddaje się działaniu węglanu lub wodorotlenku wapnia mieszając przy pomocy powietrza, aż sok przebieże $P_h = 5 - 6$. W takim stanie ulegają one łatwo fermentacji.

Przykład. 1000 litrów soku cukrowego z drzewa świerkowego o zawartości 50 kg redukującego cukru, 1,5 kg SO_2 , 0,375 kg azotu organicznego, 1,125 kg azotu nieorganicznego, 0,5 kg P_2O_5 zadaje się węglanem wapnia a następnie wodorotlenkiem wapnia, stale mieszając przy pomocy powietrza, przyczem koncentracja jonów wodorowych, wyrażonych przez P_h równa się 5,6. Tak przygotowaną brzeczkę fermentuje się w ciągu około jednego dnia przez dodatek 0,5 kg drożdży przyzwyczajonych poprzednio do brzeczek, otrzymanej przez scukrzenie celulozy. Utrzymywanie w ruchu roztworu działa przyspieszająco. Do przeprowadzenia procesu fermentacyjnego nadaje się również sposób dopływowy.

Sposób postępowania zależy jednakże od rodzaju materiału celulozowego. Okazało się, że szczególnie korzystne jest używanie mieszaniny różnych drzew lub mieszaniny drzewa ze słomą lub łuskami z ryżu. W tych przypadkach zmniejsza się ilość dodatków, podanych jako ilości minimalne dla drzewa szpilkowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób scukrzania celulozy rozcieńczonemi kwasami pod ciśnieniem, znamieny tem, że podczas ogrzewania pod ciśnieniem przy temperaturach 120 — 220°C i przy ciśnieniu kilku atmosfer przepuszcza się przez materiał celulozowy w pewnych odstępach czasu oddzielne porcje płynu, usuwające utworzony cukier z hydrolizatora i pozostawiające materiał celulozowy zawsze w stanie wilgotnym lub półsuchym

tak, iż po każdym okresie przepływu podczas którego utworzony cukier zostaje usuwany, następuje okres spokoju, podczas którego mokry materiał jest otoczony parą a przyczepiony kwaśny płyn powoduje dalszy ciąg hydrolizy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że reakcję rozpoczyna się przy stosunkowo niskiej temperaturze (około 150°C) poczem podwyższa się ją mniej więcej do 190°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że materiał celulozowy przed doprowadzeniem kwaśnego reagującego płynu mniej lub więcej się stłacza.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że ciśnienie pary płynu powiększa się przez doprowadzanie pary sprężonej lub sprężonego gazu, wskutek czego płyn zostaje wtłaczany do następnego hydrolizatora.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że porcje płynu przeprowadza się w przeciwnym kierunku najpierw przez silnie wyczerpany materiał, następnie przez mniej wyczerpany, a wreszcie przez świeży materiał.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że porcje płynu przeprowadza się przez baterię szeregowo połączonych hydrolizatorów.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że płyn zostaje przeprowadzany przez urządzenie tak, iż w kierunku przepływu następuje spadek temperatury.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że podczas przebiegu procesu lub podczas części procesu stosuje się temperatury od 175 — 200°C.

9. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że przed hydrolizą świeży materiał przez kolejne oddziaływanie przepływającej pary na ładunek i dopełnianie świeżym materiałem stłacza się aż do zupełnego lub prawie zupełnego napełnienia hydrolizatora.

10. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że do soku dodaje się podczas prze-róbki lub po przeróbce kwas siarkawy, fo-sforowy, lub ich związki oraz azot.

11. Sposób według zastrz. 5, znamien-ny tem, że ilości dodawanego kwasu fosfo-rowego (P_2O_5) wynoszą 0,2 do 2% cukru redukującego, kwasu siarkawego (SO_2) 1—5% cukru redukującego, a ilość dodawane-go azotu 0,5 do 5% ilości cukru redukują-cego, przyczem $\frac{3}{4}$ ogólnego azotu może sta-nowić azot nieorganiczny, a $\frac{1}{4}$ część azot organiczny.

12. Urządzenie do wykonywania spo-sobu według zastrz. 1 — 9, znamienne tem, że składa się z urządzenia do przygotowy-wania płynu hydrolizującego, ze zbiornika

do wyrównywania płynu hydrolizującego, hydrolizatora z filtrem, zbiornika do zobo-jętnienia, wymiennika ciepła i dławika.

13. Urządzenie według zastrz. 12, zna-mienne tem, że posiada wspólnie urucho-miane pompy do kwasu i pompy do wody, przyrząd do podgrzewania i ogrzewania wody, mieszadło do kwasu i gorącej wody sprężonej oraz zbiornik do przygotowanego płynu hydrolizującego z urządzeniem do regulowania i wyłączania silnika, urucho-miającego pompy.

Heinrich Scholler.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

Fig. 1

