

Warszawa, 10 lutego 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

C134 1/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 25834.

Kl. 89 i, 1/02.

Hans Bohunek
(Mühlau, Austria),
Heimo Hoch
(Innsbruck, Austria)
i Georg Mayrhofer
(Innsbruck, Austria).

Sposób hydrolizowania materiałów celulozowych za pomocą stężonego fluorowodoru.

Zgłoszono 23 lipca 1936 r.

Udzielono 30 listopada 1937 r.

Pierwszeństwo: 13 sierpnia 1935 r. dla zastrz. 1—3; 6 marca 1936 r.
dla zastrz. 4—7 (Austria).

Znany jest sposób obróbki odpowiednio rozdrobnionych materiałów celulozowych, np. drzewa, słomy i t. d., rozcieńczonym lub stężonym fluorowodorem w stanie ciekłym lub gazowym w niższej lub wyższej temperaturze, mający na celu przemianę celulozy w produkty o mniejszej cząsteczce, rozpuszczalne w wodzie, lub jej scuskrzenie. Wszystkie znane dotychczas sposoby są niedogodne z tego powodu, że wymagają stosowania znacznych ilości dro-

giego kwasu fluorowodorowego, którego odzyskiwanie z produktów reakcji jest bardzo kosztowne. Zarzucono również stosowanie rozcieńczonego kwasu fluorowodorowego, ponieważ przy stosowaniu go osiąga się małą wydajność, a odzyskiwanie go jest bardzo trudne. Obróbka zwilżonego materiału gazowym kwasem fluorowodorowym, powodująca pęcznienie masy reakcyjnej, jest nieracjonalna, ponieważ przy każdym zabiegu rozszczepiania następuje rozcień-

czenie kwasu fluorowodorowego, utrudniające odpędzanie go i wymagające ponownego stężenia kwasu przed użyciem go do dalszej obróbki.

W znanych sposobach, w których stosuje się bardzo stężony lub bezwodny kwas fluorowodorowy w stanie ciekłym lub gazowym w niższej temperaturze, przemiana celulozy drzewa przebiega również bardzo nierównomiernie i niecałkowicie. Powietrze obecne przy reakcji utrudnia równomierne rozdzielanie fluorowodoru, a tym samym zakłóca równomierność przebiegu reakcji. Z drugiej znów strony wiadomo, że przy scukrzaniu drzewa za pomocą stężonego fluorowodoru zarówno w stanie ciekłym, jak i gazowym, cząstki drzewa szybko reagują na swej powierzchni ze stężonym fluorowodorem tworząc twardą i dość nieprzenikliwą powłokę i kurczą się, co oczywiście uniemożliwia dalsze przenikanie gazu do wnętrza materiału. Prócz tego powietrze zawarte w komórkach drzewa utrudnia przepajanie cząstek drzewnych. Z tych powodów tworzy się bardzo szybko skorupa zewnętrzna, która otacza niescukrzony materiał i uniemożliwia dalsze scukrzanie. W celu usunięcia tych niedogodności proponowano przeprowadzanie rozszczepiania przez ługowanie za pomocą stężonego ciekłego kwasu fluorowodorowego lub też zapobieganie tworzeniu się skorupy przez mieszanie kwasu fluorowodorowego z gazami obojętnymi. Sposób ługowania wymaga jednak stosowania niepomiarowo dużego nadmiaru kwasu fluorowodorowego, a w materiale pozostają znaczne ilości kwasu fluorowodorowego, przy czym nie udaje się jednak zapobiec tworzeniu się skorupy oraz związanym z tym niedogodnościami. Rozcieńczenie kwasu fluorowodorowego obojętnymi gazami tamuje nieco tworzenie się skorupy, ale nie może go całkowicie usunąć ani też spowodować, aby gaz przenikał do wnętrza drzewa równomiernie, ponieważ drzewo jest wypełnio-

ne powietrzem; wiadomo bowiem, że drzewo na objętość składa się tylko w części z błonnika i drzewnika, natomiast w znacznie większej części — z powietrza, zawartego między komórkami oraz wewnątrz komórek drzewnych. Drzewo bezwodne składa się na objętość z mniej więcej 15% błonnika i drzewnika oraz około 85% powietrza. Ponieważ komórki drzewne w stosunku do wielkości cząstek nawet jak najbardziej rozdrobnionego drzewa są nadzwyczaj małe, zawartość powietrza posiada przeważające znaczenie nawet w trocinach.

Tęgo znanego faktu zupełnie nie uwzględniano dotychczas przy scukrzaniu drzewa i innych materiałów, zawierających celulozę, za pomocą kwasu fluorowodorowego. Według niniejszego wynalazku natomiast fakt ten wzięto pod uwagę przy obróbce bezwodnych materiałów, zawierających celulozę, stężonym kwasem fluorowodorowym w niższej temperaturze w taki sposób, że na początku obróbki materiały, zawierające celulozę, obrabia się fluorowodorem przy możliwie całkowitej nieobecności powietrza lub innych rozcieńczających gazów albo par. Według wynalazku niniejszego w chwili zetknięcia się fluorowodoru z drzewem w urządzeniu reakcyjnym brak zarówno powietrza, jak i innych gazów rozcieńczających, dzięki czemu fluorowódor może szybko i równomiernie przenikać do wnętrza rozdrobnionego drzewa, zanim wytworzy się nieprzenikliwa powłoka. Sposób według wynalazku polega na tym, że najpierw z komory reakcyjnej zawierającej materiał celulozowy usuwa się możliwie jak najdokładniej powietrze, a tym samym usuwa się je również z komórek materiału reakcyjnego, po czym dopiero do naczynia, z którego usunięto powietrze, wprowadza się stężony fluorowódor bez dodawania rozcieńczających gazów albo par.

Okazało się przy tym, że kawałki drzewa, obrobione sposobem według niniejsze-

go wynalazku, wykazują prawie równomierny przełom muszlowy, podczas gdy kawałki drzewa, obrobione bardzo stężonym kwasem fluorowodorowym znanymi sposobami, posiadają skorupę zewnętrzną o prawie metalicznym połysku, bardzo pokurczoną, która otacza prawie niezmienione drzewo.

Zamknięte urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku, w którym utrzymuje się przeważnie zmniejszone ciśnienie, uniemożliwia ulatnianie się gryzącego fluorowodoru gazowego. Ponieważ bardzo stężony kwas fluorowodorowy jest nadzwyczaj higroskopijny, więc całkowite usunięcie z urządzenia powietrza zapobiega nieuniknionemu w innych warunkach rozcieńczeniu kwasu fluorowodorowego parą wodną z powietrza.

Dobrze jest wprowadzać na początku taką tylko ilość fluorowodoru, która nie powoduje wzrostu ciśnienia w urządzeniu, aby podczas późniejszej obróbki materiału celulozowego za pomocą fluorowodoru zachowała się w urządzeniu choćby niewielka próżnia. Dzięki temu w pierwszym okresie obróbki utrzymuje się kwas fluorowodorowy w korzystnej postaci pary, co ułatwia równomierną reakcję i zapobiega powstawaniu większych ilości ciekłego kwasu fluorowodorowego. W miarę postępowania obróbki za pomocą gazowego kwasu fluorowodorowego tworzą się stałe produkty przyłączenia kwasu fluorowodorowego do celulozy (glukozydo-fluorki), rozpuszczalne w ciekłym kwasie fluorowodorowym, tak iż w tym okresie procesu ciekły stan fluorowodoru wydaje się korzystniejszy. W okresie tym podczas reakcji korzystnie jest zwiększyć gęstość par fluorowodoru i ewentualnie bardziej chłodzić urządzenie, wskutek czego rozpoczęta reakcja lepiej przebiega do końca, ponieważ skraplający się ciekły kwas fluorowodorowy rozpuszcza powyżej wymienione produkty przyłączenia, a tym samym przeprowadza je w roz-

puszczalne w wodzie produkty. Tak więc według wynalazku obróbkę materiału drzewnego rozpoczyna się w próżni przy małej gęstości pary fluorowodoru nie mieszanego z innymi substancjami, a przy końcu obróbki zwiększa się gęstość par fluorowodoru stosując ewentualnie dalsze chłodzenie. W celu otrzymania nisko prężnej czystej pary fluorowodoru o niższej temperaturze rozpręża się w próżni stężony kwas fluorowodorowy, ewentualnie rozpręża się bezwodny, ochłodzony fluorowodór gazowy.

Na rysunku przedstawiono dla przykładu urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku niniejszego.

Zbiorniki Z_I i Z_{II} zaopatrzone w miesadła R napełnia się suchym, rozdrobnionym materiałem drzewnym, po czym za pomocą pompy powietrznej P wytwarza się w nich próżnię.

Zasysane przez pompę powietrze, zwłaszcza w przypadku załadowania ciepłego materiału, pociąga za sobą resztę wilgoci, która przeszkadzałaby przy odzyskiwaniu kwasu fluorowodorowego.

Następnie ze zbiornika B zasysa się ciekły, bardzo stężony kwas fluorowodorowy i rozpyla go przez małe otwory tak, iż wskutek szybkiego odparowywania powstaje bardzo ochłodzony kwas fluorowodorowy w stanie gazowym, który zaczyna działać na poruszany materiał. Po pewnym czasie w celu zwiększenia gęstości pary w zbiorniku Z_{II} przeprowadza się za pomocą pompy P nie związany fluorowodór, pochłonięty przez drzewnik, ze zbiornika Z_I przez chłodnicę K do zbiornika Z_{II} , dzięki czemu reakcja zostaje przyśpieszona i ukończona, po czym kwas fluorowodorowy przeprowadza się przez chłodnicę K ze zbiornika Z_{II} do zbiornika Z_I , w którym wtedy reakcja dobiega do końca.

W celu odpędzenia kwasu fluorowodorowego, nie dającego się usunąć przez zwykłe odsysanie, ogrzewa się zbiornik, przy

czym z powodu zmniejszonego ciśnienia wystarczy podgrzanie do nieznacznej temperatury, lub też zawartość zbiornika przeprowadza się do oddzielnego zbiornika do odgazowywania, w którym odpędza się w próżni resztki kwasu fluorowodorowego. Opróżniony zbiornik Z_{II} napełnia się świeżym materiałem, usuwa z niego powietrze, po czym zasila kwasem fluorowodorowym z zbiornika Z_I .

Urządzenie według wynalazku pozwala na stałe poddawanie przemianie materiału celulozowego przy użyciu określonej ilości kwasu fluorowodorowego, krążącego pomiędzy zbiornikiem Z_I i Z_{II} . Nieznaczne straty można uzupełniać ze zbiornika B , zawierającego fluorowodór.

Pary fluorowodoru można również zgęszczać nie tylko za pomocą powyżej opisanego urządzenia; mianowicie jedna ze ścian zbiornika może stanowić ruchomy tłok, który spręża pary kwasu fluorowodorowego znajdujące się w zbiorniku.

Zgęszczanie i rozrzedzanie par kwasu fluorowodorowego można ewentualnie powtarzać wobec tego, iż wskutek ruchu następuje lepsze chłodzenie i rozdzielanie, dzięki czemu można obróbkę przeprowadzać za pomocą mniejszych ilości fluorowodoru, ponieważ kwas fluorowodorowy, odessany z drzewnika, można ponownie doprowadzać w celu reakcji do cząsteczek celulozy, tak iż w najlepszym wyniku pozostaje wolny od fluorowodoru drzewnik obok całkowicie przemienionej celulozy.

Wielokrotne zgęszczanie i rozrzedzanie fluorowodoru gazowego podczas reakcji można według wynalazku przeprowadzać przez chłodzenie lub doprowadzenie ciepła.

Stwierdzono również, że dobre wyniki daje rozdrabnianie masy reakcyjnej po przeprowadzeniu reakcji, lecz przed odgazowywaniem. Ponieważ masa reakcyjna jest krucha, przeto daje się ona łatwo rozdrabniać. Rozdrabnianie masy ułatwia i znacznie przyspiesza zabieg odgazowywa-

nia, ponieważ fluorowodór gazowy szybciej i z mniejszym oporem uchodzi z masy rozdrobnionej, niż ze zbitej masy reakcyjnej. Dobrze jest również przeprowadzać rozdrabnianie w próżni; w tym przypadku przeprowadza się je jednocześnie z odgazowywaniem.

Rozdrabnianie masy poreakcyjnej posiada tę zaletę, że umożliwia stosowanie dość gruboziarnistego materiału wyjściowego. Wskutek kruchości masy poreakcyjnej rozdrabnianie jej wymaga znacznie mniejszej siły od siły niezbędnej do dokładnego rozdrobnienia twardego materiału wyjściowego.

Stwierdzono również, że ilość kwasu fluorowodorowego może być znacznie mniejsza od wagi poddawanego rozszczepianiu materiału celulozowego, a mianowicie wystarczy już około 10% kwasu fluorowodorowego w stosunku do wagi suchej substancji materiału celulozowego, przy czym przy zmniejszaniu ilości kwasu fluorowodorowego, użytego do reakcji, zmniejsza się również coraz bardziej ilość rozpuszczalnego w wodzie produktu ostatecznego, aż w końcu przy użyciu około 10% kwasu fluorowodorowego w stosunku do wagi suchej substancji w zasadzie tworzą się już tylko produkty nierozpuszczalne w wodzie. Otrzymane w ten sposób produkty nierozpuszczalne w wodzie można bardzo łatwo przeprowadzać w znany sposób w produkty rozpuszczalne w wodzie przez ogrzewanie ich z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi. Dodatkowa obróbka rozcieńczonymi kwasami mineralnymi przeprowadza się np. przez ogrzewanie z 1%-owym kwasem siarkowym, można jednak do tego celu stosować również rozcieńczony kwas fluorowodorowy, najlepiej w ten sposób, że w masie poreakcyjnej pozostawia się niewielkie ilości kwasu fluorowodorowego, a następnie dodaje wody i ogrzewa. Masę można ogrzewać do 120°C, przy czym czas trwania reakcji skraca się wraz

ze wzrostem temperatury. W ten sposób można osiągnąć znaczną oszczędność kwasu fluorowodorowego.

Poniższe przykłady wykonania przedstawiają dodatnie wyniki sposobu według wynalazku niniejszego.

Przykład I. 500 g drzewa świerkowego w postaci wiórów, wysuszonego do stałej wagi, ładuje się do odpowiedniego naczynia, w którym wytwarza się próżnię możliwie dużego stopnia, po czym wprowadza się do niego 360 g 96%-owego kwasu fluorowodorowego. Przez chłodzenie wodą utrzymuje się temperaturę 10°C, przy czym materiał miesza się w ciągu mniej więcej ½ godziny. Po tym okresie temperaturę podnosi się stopniowo do 60°C odciągając jednocześnie kwas fluorowodorowy. Pozostała masa reakcyjna o wadze 550 g składa się z 250 g rozpuszczalnych w wodzie produktów przemiany celulozy, zawierających 19,3% cukrów redukujących o średnim ciężarze cząsteczkowym 930, a reszta składa się przeważnie z drzewnika oraz z niewielkiej ilości celulozy niezmięnionej. Z 250 g rozpuszczalnych w wodzie produktów można w znany sposób otrzymać do 74% cukrów redukujących. Za pomocą niniejszego sposobu można tedy w prosty i tani sposób, przy użyciu stosunkowo bardzo nieznacznych ilości kwasu fluorowodorowego, otrzymywać około 50% początkowo użytej ilości suchej substancji drzewnej w postaci cukru.

Odpędzony kwas fluorowodorowy skrapla się, dzięki czemu można go, praktycznie biorąc, bez strat zastosować do rozszczepiania dalszych ilości drzewa.

Przykład II. 500 g drzewa świerkowego w postaci wiórów, wysuszonego do stałej wagi, ładuje się do odpowiedniego naczynia, w którym wytwarza się próżnię, po czym wprowadza się 200 g 96%-owego kwasu fluorowodorowego. Po rozpoczęciu reakcji zwiększa się gęstość pary przez chłodzenie, a po pewnym czasie ponownie

zmniejsza się tę gęstość przez doprowadzanie ciepła. Zabieg ten powtarza się wielokrotnie, przy czym zmianę gęstości można również spowodować lub podtrzymywać przez zmiany objętości. Po skończonej reakcji odciąga się kwas fluorowodorowy i ewentualnie jednocześnie rozdrabnia produkt reakcji. W ten sposób otrzymuje się około 240 g rozpuszczalnego w wodzie i zdatnego do spożycia produktu przemiany celulozy.

Przykład III. 500 g masy drzewnej, podanej w przykładzie II, rozszczepia się za pomocą 50 g kwasu fluorowodorowego w sposób opisany w przykładzie II. Następnie odciąga się prawie całkowicie kwas fluorowodorowy, a powstały produkt, nierozpuszczalny w wodzie, ogrzewa z 1%-owym kwasem siarkowym, przy czym otrzymuje się około 200 g produktu rozpuszczalnego w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób hydrolizowania materiałów celulozowych za pomocą stężonego fluorowodoru w niskiej temperaturze, znamieny tym, że na materiał celulozowy działa się stężonym fluorowodorem w próżni.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że działa się z początku fluorowodorem o niewielkiej gęstości pary, po czym zwiększa się gęstość pary fluorowodoru, ewentualnie przez chłodzenie.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że zgęszczanie i rozrzedzanie pary fluorowodoru powtarza się wielokrotnie.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że wielokrotnie powtarzane zgęszczanie i rozrzedzanie gazowego fluorowodoru podczas reakcji przeprowadza się przez chłodzenie lub doprowadzanie ciepła.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że po przeprowadzeniu reakcji i przed odgazowaniem masę poreakcyjną poddaje się rozdrabnianiu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że stosuje się fluorowódor w ilości znacznie mniejszej od ciężaru obrabianego materiału celulozowego, aż do mniej więcej 10% fluorowodoru w obliczeniu na suchą substancję materiału celulozowego.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, przy zastosowaniu niewielkiej ilości fluorowodoru, która powoduje powstawanie nierozpuszczalnych w wodzie produktów, znamienny tym, że produkty te przeprowadza się w

znany sposób w produkty rozpuszczalne w wodzie przez dodatkową obróbkę rozcieńczonymi kwasami mineralnymi, np. 1%-owym kwasem siarkowym, w podwyższonej temperaturze.

Hans Bohunek.
Heimo Hoch.
Georg Mayrhofer.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

