

221c 3/02

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32519

Kl. 55 b, 1/01

Kurmärkische Zellwolle und Zellulose Aktiengesellschaft, Wittemberge, Rheinische Kunstseide Aktiengesellschaft, Krefeld, Rheinische Zellwolle Aktiengesellschaft, Siegburg, Schlesische Zellwolle Aktiengesellschaft, Hirschberg, Zellwolle und Zellulose Aktiengesellschaft Küstrin, Küstrin, zusammengeschlossen in der Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg

Sposób siarczanowy otrzymywania celulozy, nadającej się do wytwarzania wiskozy, z materiałów celulozowych, zawierających pentozany, np. ze słomy

Zgłoszono 3 grudnia 1941

Udzielono 23 grudnia 1943

Pierwszeństwo: 21 października 1940 (Niemcy)

Jak wiadomo, do wytwarzania wiskozowych roztworów przędzalniczych nadaje się tylko taka celuloza, jaka zawiera możliwie mało lub wcale nie zawiera substancji ubocznych, znajdujących się w celulozie i utrudniających przefiltrowywanie roztworu wiskozy. Ponieważ celuloza papiernicza, otrzymana różnymi sposobami gotowania, nie odpowiada temu wymaganiu, przeto nie może być stosowana w przemyśle włókien sztucznych.

W początkach przemysłu sztucznych włókien wiskozowych przerabiano odpad-

ki bawełniane (linters). Ponieważ odpadki bawełniane są prawie że wolne od materiałów ubocznych, więc bez żadnych trudności można z nich wytwarzać wiskożę dającą się dobrze przesączać. Z czasem zamiast lintersu zaczęto stosować tańszą celulozę z drzewa świerkowego, otrzymywaną sposobem siarczynowym. Później zaczęto stosować również celulozę z drzewa bukowego, otrzymywaną sposobem siarczynowym. Sposób siarczanowy do wytwarzania celulozy, nadającej się do wytwarzania sztucznych włókien wiskozowych, zaczęto

stosować dopiero później, ponieważ przez długi czas uważano, że on się do tego celu nie nadaje.

Wynalazek niniejszy dotyczy siarczanowego sposobu otrzymywania celulozy nadającej się do wytwarzania wiskozy, dającej jasne, dobrze się przesączające roztwory przędzalnicze, ze słomy lub innych materiałów celulozowych, zawierających dużo pentozanu, który polega na tym, że w celu oddzielenia materiałów pentozanowych, utrudniających filtrowanie roztworu wiskozowego, materiał celulozowy poddaje się obróbce wstępnej rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Znaną jest rzeczą, że w celu otrzymania celulozy nadającej się do wytwarzania wiskozy rozdrobnione drzewo poddaje się obróbce 1%-owym kwasem siarkowym w temperaturze 115°C, a następnie gotuje się z ługiem kwaśnego siarczynu wapnia lub magnezu. Drzewo obrobione uprzednio kwasem trudno jest jednak gotować sposobem siarczynowym, przy czym otrzymuje się celulozę mało nadającą się do wytwarzania włókien sztucznych. Również nie jest nowością poddawanie kawałków drzewa, po uprzedniej obróbce 1—35%-owym kwasem siarkowym gotowaniu siarczanowemu w celu wytwarzania w podobny sposób celulozy nadającej się do przeróbki na papier oraz do obróbki chemicznej. Celuloza, uzyskana w ten sposób, w swych właściwościach powinna być podobna do celulozy papierniczej, otrzymanej z szmat, i przy wysokim stopniu zawartości α -celulozy powinna posiadać niski stopień lepkości roztworu. Celuloza powinna dobrze się nadawać do wytwarzania pochodnych celulozy oraz powinna dawać szczególnie jasny i rzadki lakier octanowo-celulozowy. Przy wytwarzaniu celulozy ze słomy przez rozkład chlorem kwas solny, wytwarzający się przy chlorowaniu, stosowano już również do wstępnej kwaśnej obróbki słomy.

Sposób według wynalazku polega na

tym, że słomę lub inne materiały celulozowe, zawierające dużo pentozanu, obrabia się w temperaturze ponad 100°C rozcieńczonym kwasem siarkowym, mniej niż 1%-owym, a oddzielony od kwasu jeszcze wilgotny materiał gotuje się sposobem siarczanowym.

Przez taką obróbkę składniki niecelulozowe wydzielone zostają w znacznym stopniu. Dzięki hydrolizie zostają one przeprowadzone w postać rozpuszczalną w wodzie, tak iż bez trudności mogą być oddzielane od czystej celulozy. Przez gotowanie siarczanowe uzyskuje się celulozę, nadającą się do wytwarzania wiskozy, której roztwory dają się doskonale przesączać i prąść bez zarzutu. Zdolność przesączania się tych roztworów jest znacznie lepsza, niż roztworów wiskozy wytworzonej z celulozy, otrzymanej z surowca nie obrobionego wstępnie.

Sposób według wynalazku niniejszego posiada również tę zaletę, że składniki niecelulozowe, które zostają wyługowane z surowego materiału podczas obróbki wstępnej rozcieńczonym kwasem siarkowym, można przerabiać na pożyteczne środki spożywcze i paszę, jak również na furfurol lub alkohole.

Roztwory wiskozy, wytworzonej z celulozy otrzymanej sposobem według wynalazku niniejszego, poza swą łatwością przesączania się wykazują znacznie powolniejsze dojrzewanie, aniżeli roztwory wiskozy, wytworzonej z celulozy otrzymanej z nie obrobionego wstępnie surowca. Jest to korzystne przy przeróbce roztworu przędzalniczego wiskozy. Wobec tego dodawanie do wiskozy poszczególnych dodatków, jak np. siarczynu sodu, w celu przedłużania okresu dojrzewania jest zbędne.

Według wynalazku obróbka wstępna musi być przeprowadzana kwasem siarkowym mniej niż 1%-owym. Przy stosowaniu kwasów bardziej stężonych zachodzą straty α -celulozy, jak również otrzymuje

się celulozę, która trudniej się przesącza po przerobieniu na roztwór wiskozowy.

Surowiec obrobiony wstępnie kwasem wymaga przy gotowaniu go sposobem siarczanowym o wiele mniej zasad aniżeli surowiec wstępnie nieobrobiony. Oszczędność zasad wynosić może do 50% i więcej. Również i do bielenia konieczna jest znacznie mniejsza ilość chloru czynnego, aniżeli przy przeróbce materiału celulozowego nie obrobionego wstępnie. Celuloza otrzymana sposobem według wynalazku daje się lepiej bielić, aniżeli celuloza otrzymana z materiału obrobionego uprzednio kwasem i gotowanego sposobem sodowym. Również uzyskuje się celulozę z lepszą wydajnością i lepsze oddzielanie się ligniny przy gotowaniu. Poniżej podaje się kilka przykładów przeprowadzania sposobu według wynalazku niniejszego.

Przykład I. 1000 kg słomy zupełnie suchej obrabia się w garnku 2800 litrami 0,5%-owego kwasu siarkowego w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1,5 atm. Po czterech godzinach obróbkę przerywa się. Kwaśną ciecz odprowadza się i przerabia na paszę. Ilość materiału w garnku wynosi po tym zabiegu tylko 730 kg (w przeliczeniu na słomę absolutnie suchą). Materiał ten obrabia się mniej więcej 2500 litrami ługu potasowcowego, zawierającego 400 kg czynnego potasowca. Gotowanie przeprowadza się w temperaturze 160°C przez 2½ godziny, przy czym ciśnienie wzrasta do mniej więcej 6 atmosfer. Po ukończeniu gotowania materiał zostaje uwolniony wystarczająco przez wypłukanie resztek ługu stosowanego do gotowania. Po ukończeniu zwykłego zabiegu płukania przeprowadza się zaraz bielenie w holendrze. Na 1000 kg celulozy ze słomy stosuje się jedynie 16—20 kg chloru czynnego, a bielenie przeprowadza się w dwóch zabiegach, przy czym między tymi dwoma zabiegami stosuje się słabo zasadową obróbkę pośrednią. Po dokładnym

płukaniu przeprowadza się odwadnianie za pomocą prasy sitowej. Wydajność wynosi 271 kg obliczając w stosunku do słomy absolutnie suchej.

Analiza wykazała następujący skład otrzymanego materiału:

Zawartość α -celulozy	97%,
„ gumy drzewnej	0,19%,
„ popiołu	0,19%,
stopień polimeryzacji	730.

Ze znalezionej ilości procentowej α -celulozy wynika, że wydajność materiału co do α -celulozy wynosi $271 \times 0,97 = 263$ kg.

Materiał po odcisnięciu w celu możliwie jak najlepszego usunięcia wody rozdrabnia się i poddaje przeróbce na wiskozę. Roztwór wiskozowy wykazuje lepkość 30, a zdolność przesączania się wynosi przeciętnie 360 l/m² w ciągu godziny. Przędzenie nici z jasnego, podobnego do miodu roztworu przebiega bez zarzutu. Zaitkanie się dysz nie zachodzi. Można wyciągać nici do 85% bez uszkodzenia ich. Niebielone nici są białe.

Jeżeli nie stosuje się obróbki wstępnej według wynalazku to otrzymuje się wyniki następujące.

By osiągnąć ten sam stopień białości zamiast 16—20 kg chloru czynnego trzeba zużyć 30—35 kg, wydajność wynosi wprawdzie 322 kg, w obliczeniu na słomę suchą, analiza wykazuje przy tym jednak tylko:

zawartość α -celulozy	87%,
„ gumy drzewnej	10—11%,
„ popiołu	0,25%,
stopień polimeryzacji	900.

Z tych liczb wylicza się zawartość α -celulozy $322 \cdot 0,87 = 280$ kg. Zważając, że celulozę taką poddawać trzeba dalszej obróbce, przy której zachodzą straty, to użykuje się, stosując w obliczeniu stwierdzone przez doświadczenie współczynnik 0,9, wydajność, wynoszącą $280 \cdot 0,9 = 252$ kg α -celulozy.

Lepkość roztworu wiskozowego wynosi 25, a zdolność przesączania się wynosiła — pomimo małej lepkości — mniej więcej 100 l/m² w ciągu godziny. Przędzenie takiego roztworu jest połączone z trudnościami wskutek zapychania się dysz.

Przykład II. 1000 kg słomy absolutnie suchej obrabia się w warku mniej więcej 2800 litrami 0,5%-owego kwasu solnego w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 1,5 atm. Po 4 godzinach obróbkę się przerywa. Dalszą przeróbkę przeprowadza się tak, jak podano w przykładzie I, jednakże z tą różnicą, że otrzymanej celulozy nie bieli się. Wydajność wynosi 281 kg celulozy. Analiza wykazała:

zawartość α-celulozy	94,3%,
„ gumy drzewnej	2,3%,
„ popiołu	0,45%,
stopień polimeryzacji	850.

Wyliczyć stąd można $281 \cdot 0,943 = 265$ kg α-celulozy.

Wydajność procesu bez obróbki kwaśnej wynosi 325 kg. Analiza otrzymanego materiału wykazała:

zawartość α-celulozy	84—85%,
„ gumy drzewnej	13,5%,
„ popiołu	2,5%,
stopień polimeryzacji	1300.

Porównyując te dane analityczne należy stwierdzić, że wprowadzie wydajność α-celulozy wynosi 273 kg, jednakże materiał ten nie nadaje się do użytku. Wiskoza wytworzona z niego nie daje się przesączać.

Z tego porównania jasno widać, w jak znacznym stopniu wstępna obróbka kwaśna zwiększa zawartość α-celulozy i zmniejsza bardzo znacznie zarówno zawartość gumy drzewnej, jak i zawartość popiołu. Zdolność przesączania się wzrasta 3—4-krotnie. Wydajność procesu otrzymywania trwałej celulozy wynosi o 4,2% więcej.

Przykład III. 850 kg słomy suszonej na powietrzu (co odpowiada 750 kg w sta-

nie zupełnie suchym) ogrzewa się z mieszaniną 7000 litrów wody i 18,25 litrów kwasu siarkowego technicznego (o ciężarze właściwym 1,84) w zamkniętym naczyniu odpornym na działanie kwasów możliwie szybko do 130°C i pozostawia przez trzy godziny w tej temperaturze. Po zniesieniu ciśnienia obrobioną wstępnie słomę oddziela się od kwasu hydrolizującego, wymywa wodą i wyciska do mniej więcej 60% zawartości wody. Wyciśniętą wilgotną słomę poddaje się gotowaniu w ługu zawierającym 20% czynnych zasad (w przeliczeniu na NaOH). 20% czynnych zasad, zawarte w ługu do gotowania, składa się w 80% z NaOH i w 20% z Na₂S. Obok czynnego potasowca ług do gotowania zawiera 15% Na₂CO₃ i 3—4% Na₂SO₄. Gotowanie przeprowadza się w najwyższej temperaturze 160 do 165°C, przy czym 4,9 części wagowych ługu przypada na 1 część wagową wstępnie zhydrolizowanej słomy. Wydajności wynoszą przy obróbce wstępnej 65%, a przy zasadowym gotowaniu 40%, tak że wydajność w przeliczeniu na gotową bieloną celulozę, biorąc pod uwagę stratę przy bieleniu wynoszącą 2%, wynosi 24% w stosunku do ilości użytego materiału.

Przykład IV. 170 kg grubych wiórów bukowych obrabia się kwasem siarkowym, najwyżej 0,5%-owym, np. mieszaniną 600 litrów wody i 0,83 litrów technicznego kwasu siarkowego (o ciężarze właściwym 1,84) czyli kwasem 0,25%-owym, ogrzewając materiał w zamkniętym naczyniu odpornym na działanie kwasów przez 2 godziny do temperatury 115—130°C, np. do 125°C, i pozostawia w tej temperaturze przez 2 godziny. Uzyskuje się produkt dający się rozłożyć mniejszą ilością zasad aniżeli normalnie i otrzymuje dobry materiał z wydajnością 75%. Oszczędność na zasadach przy gotowaniu zasadowym wynosi 15% w porównaniu z przeróbką materiału nie obrobionego wstępnie.

Przykład V. 170 kg grubych wiórów bukowych obrabia się mieszaniną 600 litrów wody i 1,66 litrów technicznego kwasu siarkowego (o ciężarze właściwym 1,84) czyli kwasem 0,25%-owym, i ogrzewa w odpornym na działanie kwasów, zamkniętym naczyniu przez dwie godziny do temperatury 130°C pozostawiając je w tej temperaturze przez 3 godziny. Uzyskuje się materiał, który się gotuje z mniejszą aniżeli normalnie ilością zasad. Uzyskuje się 160 kg materiału wstępnie obrobionego, co odpowiada wydajności = 70%. Oszczędność na zasadach przy gotowaniu wynosi 23% w porównaniu z przeróbką materiału nie obrobionego wstępnie kwasem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób siarczanowy otrzymywania celulozy, nadającej się do wytwarzania wiskozy, z materiałów celulozowych, zawierających pentozany, np. ze słomy, znamienny tym, że materiały te przed goto-

waniem z zasadami poddaje się obróbce wstępnej rozcieńczonym kwasem siarkowym, mniej niż 1%-owym, w temperaturze powyżej 100°C i w stanie jeszcze wilgotnym gotuje z zasadami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że obróbkę wstępną przeprowadza się w autoklawie stosując 0,5%-owy kwas siarkowy w temperaturze 130°C, co odpowiada ciśnieniu 1,5 atm.

Kurmärkische Zellwolle und
Zellulose Aktiengesellschaft,
Rheinische Kunstseide Ak-
tiengesellschaft, Rheinische
Zellwolle Aktiengesellschaft,
Schlesische Zellwolle Ak-
tiengesellschaft, Zellwolle
und Zellulose Aktiengesell-
schaft Küstrin, zusammen-
geschlossen in der Phrix-
Arbeitsgemeinschaft

Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy