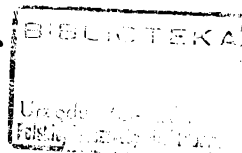


URZĄD PATENTOWY



D21c 3/26



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18359.

Kl. 55 b, 1/20.

Patentaktiebolaget Gröndal - Ramón
(Stockholm, Szwecja).

Sposób wytwarzania celulozy siarczynowej.

Zgłoszono 5 stycznia 1932 r.

Udzielono 29 kwietnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 9 stycznia 1931 r. (Szwecja).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania celulozy siarczynowej z włókien drzewnych. Sposób według wynalazku pozwala łatwiej uniknąć, niż dotychczas, niepożądanych reakcji, występujących przy zwykłym procesie gotowania, a jednocześnie umożliwia bardziej dokładne rozszczepienie surowca oraz wydajne skrócenie czasu gotowania.

Przy znanych sposobach otrzymywania celulozy siarczynowej przez gotowanie drzewa w cieczy, zawierającej siarczyn alkaliowy oraz wolny SO_2 (to jest nadmiar ponad ilość bezwodnika kwasu siarkawego niezbędną do związania go z zasadą na dwusiarczyn), nie uwzględniano dotychczas rozmaitych wpływów, jakie wywierają

siarczyny oraz wolny SO_2 na surowiec, oraz nie brano pod uwagę znaczenia wzajemnego rozdzielania tych środków reagujących w ciągu znaczniejszej części okresu gotowania.

Badania teoretyczne, dotyczące przebiegu reakcji przy zwykłym sposobie otrzymywania celulozy siarczynowej, doprowadziły do przyjęcia teorii, że w tym przypadku zachodzą dwie główne reakcje. Jedną z nich znamionuje działanie jonów dwusiarczynowych na ligninę surowca, przy czym powstają kwasy sulfonowe ligniny lub ich sole, które są jeszcze związane z węglowodanami (celulozą), a przez to są nierozpuszczalne. Reakcja ta nosi nazwę sulfonowania. Drugą reakcję znamionuje proces

rozszczepiania, wynikający z hydrolitycznego wpływu kwaśnej cieczy, przez co węglowodany zostają oddzielone od soli kwasów sulfonowych ligniny, przyczem te ostatnie przechodzą do roztworu. Reakcja ta nosi nazwę hydrolizy kwaśnej. Jednocześnie z hydrolizą kwaśną zachodzą rozmaite inne reakcje, które mogą posiadać decydujący wpływ na przebieg reakcji w kierunku niepożądanym. Omawiane reakcje, polegające przeważnie na tem, że wolny SO_2 i siarczyny ulegają przemianie na kwas siarkowy, tiosiarczany, siarkę i siarczany, mogą w okolicznościach niekorzystnych spowodować rozkład cieczy, stosowanej do gotowania, oraz zniszczenie celulozy. Jest to tak zwane „gotowanie na czarno”.

Jakkolwiek działanie roztworów dwusiarczynów lub mieszanin dwusiarczynów i siarczynów, nie zawierających wogóle wolnego SO_2 , na surowiec przy otrzymywaniu celulozy nie jest jeszcze całkowicie znane, to jednak okazało się, że surowiec ten absorbuje siarczyn lub dwusiarczyn i wiąże go chemicznie (ulega sulfonowaniu). Po gotowaniu w temperaturze np. 120°C w tego rodzaju roztworze, który zawiera znaczną ilość tych soli, surowiec (który jednocześnie absorbuje pewną ilość roztworu i reaguje z nią) mięknie. Wskutek tego zmniejsza się ilość soli, pozostających w roztworze, a przez to sole łączą się z surowcem, tworząc związek chemiczny. Stwierdzono obecnie, że nawet przy bardzo długim gotowaniu surowiec celulozowy nie ulega rozszczepieniu w tej mierze, jak to ma miejsce w przypadku stosowania wolnego SO_2 , a następnie okazało się, że nie następuje powstawanie produktów niepożądanych, jak np. kwasu siarkowego, siarki, tiosiarczanych lub tym podobnych związków.

Z powyższych obserwacji wynika jasno, że występowanie wymienionych szkodliwych reakcji jest ściśle związane z obecnością wolnego SO_2 .

Stosowanie wolnego SO_2 jest konieczne

wówczas, gdy chodzi o całkowite rozszczepienie surowca i otrzymanie czystej celulozy, posiadającej własności, uznane za korzystne dla celulozy siarczynowej. Biorąc pod uwagę powyższe okoliczności prowadzi się w myśl wynalazku proces gotowania w ten sposób, aby siarczyny najpierw działały na surowiec celulozowy w ciągu znaczniejszej części okresu gotowania w nieobecności wolnego SO_2 , poczem dodaje się roztwór, zawierający niezbędną ilość wolnego SO_2 , i kończy proces gotowania.

Przy tego rodzaju procesie skraca się czas trwania reakcji bezwodnika kwasu siarkawego i znacznie zmniejsza niebezpieczeństwo szkodliwych reakcji ubocznych.

Należy wyraźnie podkreślić, że sposób dotyczy jedynie posługiwania się cieczą podczas gotowania celulozy, a nie sposobu gotowania, przy którym surowiec traktuje się parą i gazowym bezwodnikiem kwasu siarkawego podczas trwania części okresu gotowania.

Należy zaznaczyć, że wynalazek dotyczy otrzymywania celulozy siarczynowej zapomocą działania bezwodnikiem kwasu siarkawego (hydroliza kwaśna), a nie celulozy alkalicznej, otrzymywanej w inny dowolny sposób, przy którym stosuje się do gotowania alkaliczne ciecze.

Według niniejszego wynalazku zadanie dobrego przeprowadzenia gotowania celulozy siarczynowej zostało rozwiązane w ten sposób, że traktuje się roztworem dwusiarczynu lub roztworem dwusiarczynu i jedno-siarczynu materiał celulozowy w ciągu znaczniejszej części okresu gotowania w nieobecności wolnego SO_2 , poczem dopiero dodaje się niezbędną ilość wolnego SO_2 i przeprowadza do końca proces gotowania.

Proces gotowania według wynalazku ułatwia się znacznie przez krążenie cieczy, stosowanej do gotowania, i związane z tem jej pośrednie ogrzewanie zzewnątrz.

Poniżej opisano praktyczny przebieg gotowania celulozy siarczynowej w dwóch

fazach, przyczem w jednej fazie następuje reakcja wyłącznie z siarczynami, a w następnej fazie reakcja z wolnym SO_2 , przyczem następuje całkowite rozszczepienie surowca celulozowego i powstanie produktów: celulozy i ługu odpadkowego, znanych już ze zwykłych sposobów otrzymywania celulozy siarczynowej przez gotowanie.

Do wurnika celulozy, napełnionego wiórami drzewnymi lub innym surowcem, nadającym się do otrzymywania celulozy, wlewa się roztwór dwusiarczynu alkaliu lub też roztwór tej soli i siarczynu alkaliu, poczem rozpoczyna się proces gotowania. Ten roztwór, nie zawierający wolnego SO_2 , można podgrzać przed wprowadzeniem do wurnika, przez co zaoszczędza się czas i ciepło. Dzięki zastosowaniu obiegu oraz pośredniego ogrzewania wprowadzonej cieczy następuje możliwie szybki wzrost temperatury cieczy w wurniku do 120°C , przyczem temperatura ta utrzymuje się w ciągu jednej lub kilku godzin, a okres ten zmienia się w zależności od jakości stosowanego surowca.

Roztwór siarczynów, wprowadzony do wurnika, powinien posiadać najlepiej takie stężenie, aby już ilość jego, zajmująca jedną czwartą pojemności wurnika, zawierała tę ilość soli jaka niezbędna jest do przeprowadzenia reakcji. Przy stosowaniu takiego roztworu ilość, wprowadzana do wurnika, może zajmować zaledwie jedną czwartą jego pojemności, a w razie potrzeby wurnik można również wypełniać tym roztworem w większym lub mniejszym stopniu. W tym ostatnim przypadku należy po ukończeniu traktowania roztworem soli usunąć ten ostatni z wurnika w takiej ilości, aby pozostało dosyć miejsca dla dodawania następnie roztworu SO_2 .

Opisane traktowanie powoduje zmniejszenie surowca oraz absorbcję cieczy, przyczem materiały inkrustujące drzewo łączą się chemicznie z siarczynami, co ma decy-

dujący wpływ na następujące potem gotowanie z roztworem SO_2 . Jakkolwiek nastąpiła zmiana składu chemicznego materiałów inkrustujących, to jednak nie nastąpiło rozszczepienie surowca w tym sensie, jak przy zwykłym procesie gotowania celulozy siarczynowej. Ta część sposobu powoduje tylko absorbcję siarczynów przez surowiec i połączenie z nim w nieobecności wolnego SO_2 .

Po tej pierwszej fazie sposobu gotowania ciecz i wióry drzewne zajmują zaledwie jedną czwartą pojemności wurnika. Wurnik napełnia się następnie roztworem, zawierającym wolny SO_2 . Dolewany roztwór musi być zimny, to jest winien posiadać mniej więcej taką temperaturę, aby bezwodnik kwasu siarkawego pozostawał w nim rozpuszczony. Temperatura wurnika i jego zawartości przekracza znacznie 100° podczas wprowadzania roztworu SO_2 . Z tego powodu temperatura roztworu przekracza tę temperaturę, przy której SO_2 pozostaje jeszcze w roztworze. Przy uwalnianiu się gazowego SO_2 wzrasta ciśnienie w wurniku. Należy więc roztwór SO_2 wprowadzać pod ciśnieniem, to znaczy zapomocą pompy, aby uniknąć ulatniania się gazowego SO_2 z wurnika podczas wprowadzania roztworu. Gdy do wurnika wprowadzono już wspomniany roztwór, zawierający wolny SO_2 , wówczas uruchamia się ponownie układ obiegowy oraz urządzenia ogrzewające i podnosi się temperaturę w wurniku do koniecznej wysokości. W tej drugiej fazie rozkładu następuje druga reakcja, hydroliza kwaśna, zapomocą wolnego SO_2 , przyczem z materiałów inkrustujących powstają silne kwasy organiczne (np. kwasy sulfonowe ligniny), reagujące ze związkami, powstałymi podczas pierwszego okresu procesu gotowania.

Jasne jest, że pierwsza faza sposobu wywiera znaczny wpływ na surowiec, dzięki czemu druga faza sposobu wymaga już stosunkowo krótkiego czasu, aby nastąpiło

całkowite rozszczepienie materiału celulozowego i powstała celuloza siarczynowa, dająca się łatwo bielić.

Druga faza zostaje przyspieszona do tego stopnia, że traktowanie roztworem SO_2 wymaga już tylko 5 — 10 godzin, aby otrzymać celulozę, dającą się łatwo bielić, to jest zaledwie połowę lub jeszcze mniej tego czasu, jaki jest potrzebny do tego celu przy zwykłym sposobie. Długość trwania tej drugiej fazy traktowania zależy od stosowanej temperatury, stężenia roztworu SO_2 , dokładności uskuteczniania poprzedniego traktowania oraz jakości surowca, poddawanego rozkładowi.

Ogólny czas trwania całego procesu, to jest pierwszej i drugiej fazy łącznie, jest przy niniejszym sposobie znacznie krótszy niż przy dawnych metodach.

Niniejszy sposób umożliwia uzyskanie zamierzonego celu, mianowicie uniknięcie reakcyj, powodujących powstawanie tiosiarczianów, siarki, kwasu siarkowego i siarczianów, które to związki niszczą ciecz, stosowaną do gotowania, powodują „gotowanie na czarno” oraz pogarszają jakość otrzymywanej celulozy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania celulozy siarczynowej zapomocą gotowania surowca ce-

lulozowego w roztworze siarczynu alkali, a następnie ostatecznie w roztworze, zawierającym wolny SO_2 , znamieny tem, że wstępne gotowanie uskutecznia się w roztworze dwusiarczynu alkali lub roztworze dwusiarczynu alkali i siarczynu alkali, nie zawierającym wolnego bezwodnika kwasu siarkawego, a następnie gotuje ostatecznie w roztworze, zawierającym niezbędną ilość wolnego SO_2 .

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że ciecz, stosowaną do wstępnego gotowania, nie zawierającą wolnego SO_2 , podgrzewa się przed wprowadzeniem do warkana.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że ciecz, stosowaną do ostatecznego gotowania i zawierającą wolny SO_2 , wprowadza się do warkana pod ciśnieniem bez stosowania uprzedniego podgrzewania.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że obydwie fazy procesu uskutecznia się przy obiegu cieczy z zastosowaniem pośredniego ogrzewania, w celu uniknięcia rozcieńczania cieczy, stosowanej do gotowania.

Patentaktiebolaget

Gröndal-Ramén.

Zastępca: Inż. St. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

