

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C131k 1/02

№ 348.

Kl. 89i₂.Leon Lilienfeld,
Wiedeń (Austria).

Sposób scukrzania celulozy.

Zgłoszono: 27 września 1919 r.

Udzielono: 8 lipca 1924 r.

Pierwszeństwo: 15 maja 1918 r. (Austria).

Hydrolityczne scukrzanie celulozy wykonywano dotychczas w ten sposób, że celulozę, lub zawierające ją produkty, poddawano działaniu znacznych — wielokrotnie na wagę przewyższających ilość celulozy — ilości kwasu siarkowego stężonego, a otrzymane stąd ciała rozszczepienia przeprowadzano gotowaniem w rozcienionych kwasach mineralnych w cukier.

Największą doniosłość w tej dziedzinie przemysłu posiadają dwie metody: pierwsza Flechsiga (Zeitschrift für physiologische Chemie, 1882/1883, zeszyt 7, stronica 523), która w ostatnich czasach została wypróbowana przez Osta i Wilkeninga (Chemiker Zeitung 34,461), druga Ekströma (patenty niemieckie nr. 193112 i 207354).

Metoda Flechsiga polega na tem, że celulozę wprowadza się do więcej niż sze-

ściokrotnych, podług Osta i Wilkeninga nawet dziesięciokrotnych ilości 72% kwasu siarkowego (3 części na wagę 96% kwasu na 1 część wody) i podaje działaniu kwasu tak długo, dopóki w otrzymanym roztworze, przy rozcieńczeniu wodą, nie przestanie osiadać amyloid. Wtedy roztwór rozcieńcza się wodą, do zawartości w nim 2—3 proc. kwasu siarkowego i 0,2 do 0,5 proc. celulozy, i w tak przygotowanym roztworze przeprowadza celulozę w cukier zapomocą nagrzewania do 100°C i wyżej.

Metoda zasadnicza Ekströma zaleca poddawać celulozę działaniu 70 proc. kwasu siarkowego w przeciągu mniej więcej 20 minut przy temperaturze około 20°C. Powstały stąd gęstopłynny roztwór wlewa się do wody, wskutek czego osadza się azydy celulozy. Płyn, zawierający,

dzięki rozcieńczeniu, około 30 proc. kwasu siarkowego, zlewa się z powierzchni osadu, i sam osad azydów celulozy rozrabia w takich ilościach wody, któreby kwas siarkowy, przenikający osad, rozwodniły do mniej więcej 1 proc. Całą tę mieszaninę, w ostatecznej operacji, ogrzewa się, przerabiając tym sposobem azydy celulozy na cukier. Azydy celulozy mogą być także scukrzane mieszaniami przy temperaturze około 80°C z $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ilości ich wagi od 70 do 77 proc. kwasu siarkowego i gotowaniem mieszaniny, rozcieńczonej podwójną do poczwórnej ilością wody.

W celu otrzymania w przeciągu 20 minut azydów celulozy (według metody Ekströma) w postaci na tyle płynnej, aby mogły być wprowadzane do wody, należy celulozę przerabiać z 78 proc. kwasem siarkowym w ilościach co najmniej 3,5 do 8-krotnych.

Obie metody, Flechsiga i Ekströma, wymagają użycia wielkich ilości kwasu siarkowego dla przeróbki celulozy na produkty rozszczepienia, zdolne do inwersji; okoliczność powyższa wpływa bardzo ujemnie na rozpowszechnienie się w technice obu tych metod. Przy pierwszym wspomnianym tu sposobie Ekströma część kwasu otrzymuje się zpowrotem, jako kwas 30 proc. Rozcieńczanie kwasu stężonego do małowartościowego kwasu 30 proc. sprawia już jednak wielkie straty. Poza to wydatek cukru przy metodzie Ekströma (np. Walter Schulz „Zur Kenntnis der Zellulosearten, Dissertation Darmstadt 1910) jest niewystarczający; okoliczność ta wywołała metodę, stanowiącą przedmiot niemieckiego patentu dodatkowego nr. 207 354, z dodatkową operacją obróbki azydów celulozy 70—77% kwasem siarkowym, co jednak powiększa jeszcze i tak już znaczne ilości zużywanego kwasu. Przy zastosowaniu metody Flechsiga, jak stwierdza to Ost i Wilkening, wydatek cukru jest bardzo dobry. Metoda ta

jednak dla otrzymania zdolnych do inwersji produktów rozszczepienia wymaga jeszcze większych ilości kwasu, kwas wyjściowy nie daje się już zastosować i jest dla fabrykacji stracony. Przytem proces inwersji przy metodzie Flechsiga odbywa się w nadzwyczaj rozcieńczonych w stosunku do celulozy roztworach, co wywołuje konieczność stosowania nadmierne wielkich aparatów i zużycia zbyt wielkich ilości materiału opałowego.

Obie metody, Flechsiga i Ekströma, mają tę zasadniczą wadę, że wymagają przy operacji przeprowadzania celulozy w produkty zdolne do inwersji nadzwyczaj starannego dozoru. Ogromne ilości kwasu siarkowego, z którymi ma się tu do czynienia, wymagają przerywania reakcji dla powstrzymania procesu zbyt daleko idącego rozszczepiania. Moment, w którym to należy uczynić, wogóle bardzo trudno uchwycić. Okoliczność ta sprawia, że nie ma się pewności dodatniego ostatecznego rezultatu przy stosowaniu obu tych sposobów.

Metoda niniejsza opiera się na doniosłych i niespodziewanych spostrzeżeniach.

1) Kwas siarkowy stężony w ilościach nie przywyszkających dwukrotnej, w stosunku do celulozy, wagi jednowodzianu wystarcza najzupełniej do przeprowadzenia celulozy, lub ciał zawierających celulozę, w zdolne do inwersji produkty rozszczepienia.

2) Do tego celu wystarczają nawet takie ilości stężonego kwasu, w których wagowy stosunek jednowodzianu do celulozy waha się w granicach 0,4 do 1,2.

3) Operując kwasem siarkowym w ilościach nawet mniejszych od podanych w punktach 1 i 2, można otrzymywać, w zależności od stosunku użytych ilości, temperatur reakcji i czasu reakcji, zarówno zdolną do inwersji, nierozpuszczalną w wodzie hydrocelulozę, na przykład, w rodzaju amyloidu, jak również zdolne do inwersji,

rozpuszczalne w wodzie produkty rozszczepienia, w rodzaju rozpuszczalnych ciał o budowie dekstryny, lub celobiozy.

4) Ilości kwasu siarkowego wystarczające do przekształcenia na cukier produktów rozszczepienia celulozy, wystarczają również do przeprowadzenia celulozy w produkty pośrednie rozszczepienia.

5) Nagrzewanie się mieszaniny stężonego kwasu siarkowego z celulozą, ewentualnie jej produktami rozszczepienia, spowodowane ilościami wody na samym początku użytej lub później dodanej, wywołuje tworzenie się rozpuszczalnej dekstryny, ewentualnie celobiozy.

6) Stosunek 1 części celulozy, lub ciała zawierającego celulozę, do 1 do 1 i pół części jednowodzianu kwasu siarkowego jest stosunkiem najodpowiedniejszym dla hydrolizy celulozy i inwersji jej produktów rozszczepienia.

Efekt techniczny tej metody odzwierciedla się w szczegółach następujących:

a) praca daje się wykonać z możliwie najmniejszymi ilościami stężonego kwasu siarkowego;

b) odpada obawa zbyt daleko idącego rozszczepienia celulozy, co mogłoby mieć miejsce przy wprowadzaniu do reakcji nadmiernie wielkich ilości kwasu (okoliczność powyższą daje niniejszej metodzie gwarancję roboty pewnej i dającej się technicznie łatwo skutecznić);

c) metoda niniejsza, dobrze wykonana i zastosowana, daje przy użyciu niewielkiej ilości kwasu siarkowego do hydrolizy i inwersji, produkcję cukru i alkoholu metylowego o bardzo znacznej wydajności.

Wykonanie sposobu.

1) *Materiały surowe.*

Za surowiec mogą służyć różne materiały, zarówno bielona lub niebielona celuloza we wszelkiej postaci, w jakiej spo-

tyka się w państwie roślinnym, w technice lub handlu jak i wszelkie produkty, zawierające celulozę, więc: bawełna, odpadki bawełniane, gałgany, celuloza siarczynowa, celulozo sodowa, odpadki drzewne, drzewo, opilki drzewne, słoma, plewy, torf, łuski ryżowe i inne podobne artykuły.

Surowce te mogą być użyte do hydrolizy stężonym kwasem siarkowym wprost, bez żadnej przeróbki przygotowawczej, lub też po obróbce ich znanym sposobem rozcieńczonymi kwasami mineralnymi, dwutlenkiem siarki, ozonem, tlenem, amoniakiem, chlorem lub substancjami uwalniającymi chlor, alkaliami, mlekiem wapniennym, wodą pod ciśnieniem itp.

2) *Hydroliza.*

W wykonaniu metody, celulozę lub produkt ją zawierający obrabia się stężonym kwasem siarkowym (np. 50 — 60° Bé), aby na część wagową materiału wyjściowego przypadało nie więcej, niż 2 części wagowe jednowodzianu kwasu siarkowego. Najskuteczniejszy jest kwas siarkowy 60° Bé = 78,04 proc. Celulozę można wprowadzić do kwasu albo małymi porcjami, albo jednorazowo. Działanie kwasu na celulozę przyśpiesza się mieszaniami, rozrabianiem i macerowaniem w kotle lub innych odpowiednich przyrządach, jako to gniotownikach, kolergangach i t. p. W celu umożliwienia normowana temperatury reakcji pożądanym byłoby zaopatrzenie przyrządów mieszających i rozrabiających w ogrzewacze i chłodnice. W wilgotnych pomieszczeniach, szczególnie przy robocie w naczyniach otwartych, kwas siarkowy, przyciągając parę z powietrza, może powiększyć wagę mieszaniny reakcyjnej w czasie procesu rozszczepiania. Małe ilości pochłoniętej wody nie wpływają w stopniu znacznym na wydatek ostateczny.

W zależności od koncentracji i ilości kwasu siarkowego, oraz czasu trwania

i temperatury reakcji, otrzymuje się, albo nierozpuszczalne w wodzie produkty rozszczepienia (nierozpuszczalną hydrocelulozę), albo rozpuszczalne w wodzie (koloidalna celuloza, dekstryna, celobioza), albo wreszcie mieszaninę obydwóch produktów. Wspólną ich cechą jest rozpuszczalność w wodnych roztworach ługowych, naprzykład w 10 proc. ługu sodowym. Właściwością tą można się posługiwać w razach, kiedy nie zamierzonym jest otrzymywanie rozpuszczalnych w wodzie pośrednich produktów rozszczepienia, i kiedy brak doświadczenia nie pozwala, po wyglądzie oraz czasie trwania i temperaturze reakcji, rozpoznać stopnia zaszłych zmian w procesie rozszczepienia. Innymi słowy: jeżeli wzięta próba nie rozpuszcza się w wodzie całkowicie lub w przeważnej swej części, a natomiast rozpuszcza się całkowicie lub w przeważnej swej części w rozcieńczonym ługu sodowym, oznacza to, że celuloza została rozszczepiona do produktu rozpuszczalnego w alkaliach, i że albo w masie reakcyjnej niema już zupełnie ani nierozszczepionej celulozy, ani nierozpuszczalnych w alkaliach produktów jej rozszczepienia, albo też znajdują się one, lecz w ilościach bardzo nieznacznych.

Przy drzewie utrudnia dokładne zużytkowanie tej próby nierozpuszczalny w alkaliach lignin.

Czas trwania hydrolizy zależy też od materiału wyjściowego. I tak, naprzykład, rozszczepienie drzewa wymaga więcej czasu, niż bawełny lub celulozy siarczynowej.

Przy obróbce kwasem siarkowym zimnym lub ochłodzonym i przy zachowaniu warunku, aby temperatura kwasu w czasie reakcji nie podniosła się zbyt wysoko, otrzymuje się zazwyczaj produkty, które posiadają bardzo niewiele składników rozpuszczalnych w wodzie, albo wcale ich nie posiadają. Główna masa składa się z produktów rozpuszczalnych w alkaliach,

lecz nierozpuszczalnych w wodzie. Pozwalając temperaturze podnosić się w czasie reakcji, otrzymujemy, w zależności od ilości kwasu, temperatury i czasu trwania reakcji, albo mieszaninę produktów rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie, albo w głównej masie produkty rozpuszczające się w wodzie. Można także, o ile się chce otrzymać rozpuszczalne w wodzie produkty rozszczepienia, jak dekstrynę, ewentualnie celobiozę, poprowadzić reakcję w sposób następujący: bierzemy kwas siarkowy chłodny, ewentualnie ochłodzony, rozszczepiamy celulozę w całej jej masie prawie do nierozpuszczalnych w wodzie produktów pośrednich rozszczepienia, poczem podgrzewamy masę reakcyjną jako taką, lub po umiarkowanym dodaniu do niej wody. Przed ogrzewaniem należy dodać tyle wody, aby moc kwasu siarkowego nie spadła poniżej 30%.

W ten sposób udaje się, np., zupełnie rozpuszczalne w wodzie produkty rozszczepienia przeprowadzać w całej ich masie w rozpuszczalną w wodzie dekstrynę, ewentualnie celobiozę; w tym celu dodaje się odpowiednie ilości kwasu siarkowego do mieszaniny reakcyjnej, zawierającej nierozpuszczalne w wodzie produkty rozszczepienia, i ogrzewa ją przez czas dłuższy, jako taką lub po dodaniu bardzo małych ilości wody, do temperatury 30—40°C. Operacja w ten sposób prowadzona posiada tę doniosłą zaletę, że przy fabrykacji nie jest się skrzepowaniem koniecznością przestrzegania ściśle określonego, w oznaczone granice ujętego, czasu przebiegu reakcji, albo, innymi słowy, znaczne nawet przedłużenie ogrzewania poza granice dozwolone nie pociąga za sobą zbyt daleko sięgającego posunięcia się reakcji i nie wpływa zbyt ujemnie na rezultat ostateczny. Im wyżej się podnosi temperaturę reakcji, tem więcej trzeba zważać na czas podgrzewania, aby nie wywołać zbyt długim ogrzewaniem niepożądanego roz-

szczepienia się rozpuszczalnych w wodzie produktów pośrednich w ciała nie scukrzające się. Wyższe temperatury stosuje się wtedy, gdy, w celu przeprowadzenia nierozpuszczalnych w wodzie produktów pośrednich rozszczepienia na produkty rozpuszczalne w wodzie (dekstrynę, celobiozę i t. p.), dodaje się wodę do masy reakcyjnej przed podgrzewaniem. Przy temperaturach, np., od 50 do 100°C czas trwania reakcji musi być już ściśle określony; podwyższając temperaturę, należy stosunkowo zmniejszać granice ogrzewania.

Przy przeprowadzaniu nierozpuszczalnych w wodzie produktów pośrednich rozszczepienia w rozpuszczalne zapomocą ogrzewania lub gotowania mieszaniny reakcyjnej, samej przez się lub z dodaniem umiarkowanej ilości wody, tworzą się w mieszaninie reakcyjnej w znacznych rozmiarach substancje redukujące; ilości tych powstających substancji są zależne od zawartości wody w mieszaninie reakcyjnej, oraz od czasu trwania i temperatury podgrzewania. W pewnych warunkach w mieszaninie reakcyjnej zauważyć się dawały te ciała w ilościach do 80% i więcej.

3) Inwersja.

Scukrzanie produktów pośrednich rozszczepienia, ewentualnie tych ich części, które przy procesie hydrolizy nie zostały jeszcze przeprowadzone w cukier, dokonywa się albo ogólną ilością kwasu siarkowego, użytego do rozszczepienia, albo pewną tylko jego częścią.

Ostateczne scukrzanie całkowitą ilością kwasu siarkowego, użytego do hydrolizy celulozy lub zawierających ją ciał, odbywa się w ten sposób, że otrzymaną z poprzedniej operacji mieszaninę rozrabia się, ewentualnie rozcieńcza wodą i podgrzewa. Ogrzewanie prowadzi się pod ciśnieniem, lub zwyczajnie. Temperaturę i czas trwania grzania normuje się w zależności głów-

nie od tego, co przeważa w masie reakcyjnej, otrzymanej po procesie hydrolizy — nierozpuszczalne w wodzie produkty rozszczepienia, czy też produkty rozpuszczalne w wodzie (dekstryna, celobioza). Jako zasadę trzeba przyjąć, że przy przerobie nierozpuszczalnych w wodzie pośrednich produktów rozszczepienia należy stosować temperaturę powyżej 100°C i grzanie pod ciśnieniem; przy przeróbce produktów rozszczepienia rozpuszczalnych w wodzie grzanie bez ciśnienia i stosowanie ciśnienia nieco wyższego nad jedną atmosferę nie wpływa w stopniu znacniejszym na wydatek cukru.

Chcąc wziąć do scukrzania tylko pewną ilość kwasu siarkowego, zużytego do hydrolizy, należy hydrolizę doprowadzać tylko do stadium wytworzenia się nierozpuszczalnych w wodzie pośrednich produktów rozszczepienia. Po dokonanej operacji produkty pośrednie rozszczepienia osadza się wodą i usuwa z mieszaniny drogą dekantacji, filtrowaniem, centryfugowaniem lub wyżymaniem część ługu macierzystego, zawierającego kwas siarkowy należy zwracać baczną uwagę, aby pozostałość kwasu była wystarczająca do scukrzania pośrednich produktów rozszczepienia. Mieszaninę z pozostałym kwasem siarkowym osadza się wodą i ogrzewa pod ciśnieniem nieco wyższym od jednej atmosfery.

Po zakończonym procesie scukrzania mieszaninę reakcyjną przerabia się sposobem ogólnie znanym na cukier lub alkohol.

Przykład 1.

Do 100 części na wagę ochłodzonego do +2°C kwasu siarkowego 78 proc. (60° Bé), umieszczonego w przyrządzie, zaopatrzonym w rozdrabiacz lub gniotownik, wprowadza się stopniowo, ustawicznie rozcierając lub gniotąc i chłodząc, 100 części wagowych mialko rozdrobionej celulozy

siarczynowej Ritter—Kellnera (np. w postaci waty celulozowej). Pomimo chłodzenia temperatura stale się podnosi. Gdy temperatura mieszaniny reakcyjnej podnie się do 11°C, co, w zależności od stopnia chłodzenia następuje po 4—6 godz., przerywamy chłodzenie. Zwykle przez ten czas udaje się wprowadzić i wymiesić około $\frac{3}{4}$ masy celulozy.

Z początku celuloza rozpuszcza się w płyn syropowaty, jasno brunatny, prawie przezroczysty. W miarę zwiększających się ilości wprowadzonej celulozy mieszanina staje się ciastowatą i zmienia się wreszcie w kruchą, pękającą masę. Po zaprzestaniu chłodzenia wprowadza się w dalszym ciągu pozostałą ilość celulozy, mieszając lub rozrabiając masę bez przerwy. Temperatura podnosi się wówczas dosyć szybko i po upływie następnych dwóch godzin dochodzi do 22 — 26°C. Wtedy jest już wszystka celuloza roztarta, należy ją jednak miesić jeszcze około 1—2 godzin.

Pod koniec procesu produkt reakcji przedstawia się w postaci jasnobrązowej, kruchej, pękającej masy, która przy dotknięciu wydaje się prawie suchą. Produkt reakcji, o ile proces rozszczepienia był przeprowadzony prawidłowo, rozpuszcza się zupełnie lub pozostawia nieznaczny zaledwie osad w rozcieńczonym ługu sodowym.

Mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez całą noc w chłodnym miejscu (około 10—16°C), w aparacie z mieszadłem. Następnego dnia wlewa się do masy 120 do 190 części na wagę wody i rozrabia masę doskonałym miesieniem na gęstą papkę. Papkę doprowadza się, dając jej ocieknąć, lub wyżymając pod prasą lub w wirówce, do ciężaru 280 — 290 części. Wyżętą pozostałość spulchnia się, rozrabia wodą na rzadkie ciasto i miesza z wodą do ciężaru 5 000 części.

W mieszaninie, zawierającej mniej wię-

cej 2% celulozy wyjściowej i 1% jednowodzianu kwasu siarkowego, osiadają przy odstawianiu części stałe na dnie, jako biały osad, a kwas zbiera się nad osadem w postaci klarownego płynu.

Scukrzanie odbywa się w ten sposób, że dobrze skłóconą mieszaninę, lub pewną jej część, nagrzewa się, bądź to bezpośrednio zaraz po dodaniu wody, bądź po upływie kilku dni, lub nawet tygodni, w autoklawie w kąpeli olejowej w przeciągu 1—1 i pół godzin do temperatury mniej więcej 170°C.

Przeróbka masy reakcyjnej na cukier uskutecznia się w sposób znany. Można np. postępować w sposób następujący: kwas siarkowy usuwa się przez strącanie wapnem, tlenkiem barytu, węglanem wapnia, lub węglanem barytu, filtrat zaś odprowadza się po poprzednim, w razie potrzeby, odbarwieniu. Przy strącaniu kwasu siarkowego związkami barytowymi lub wapniowymi tworzą się zazwyczaj rozpuszczalne sole barytowe lub wapniowe. Można roztwory cukrowe uwolnić od tych soli, dodając, po strąceniu kwasu siarkowego i odfiltrowaniu strąconych siarczanów, jeszcze nieco kwasu siarkowego. Dodając drożdży, można cukier, zawierający się w obojętnej mieszaninie reakcyjnej, poddać procesowi fermentacji i otrzymać tworzący się alkohol znanym sposobem przez destylację.

Przykład 2.

Do 50—65 części na wagę ochłodzonego najlepiej na 0 do + 5°C kwasu siarkowego, znajdującego się w aparacie zaopatrzonym w rozdrabiacz lub gniotownik, wprowadza się jednorazowo 100 części na wagę mialko rozdrobnionej celulozy (np. waty celulozowej), miesi ją, ustawicznie chłodząc, i dokładnie rozciera z kwasem. Bezpośrednio po wprowadzeniu celulozy do kwasu temperatura, pomimo chłodzenia, podnosi się do mniej więcej 12—18°C. Po 1 i pół

do 3 godzinnem miesieniu rozkładają się cząsteczki kwasu siarkowego prawidłowo pomiędzy cząsteczkami celulozy, która wówczas nabiera wyglądu pomiętego papieru. Podczas wykonywania tej czynności w otwartym aparacie i w niezupełnie suchym lokalu waga początkowa 165 części powiększa się do 170 — 175 części. Teraz ochładzanie może być wstrzymane. Miesienie względnie rozcieranie odbywa się dalej, temperatura wciąż rośnie i dochodzi po $1\frac{1}{2}$ — 1 godzinie do 19°C , a po następnej $1\frac{1}{2}$ do 1 godzinie do 20°C . Przy dalszem miesieniu w przeciągu pół do 1 godziny temperatura podnosi się znowu do 22 — 26°C i zwykle już pozostaje na tym punkcie. W czasie rozcierania, o ile praca odbywa się w aparatach otwartych, kwas siarkowy przyciąga nowe niewielkie ilości wody. Bywają wypadki, że waga mieszaniny wzrasta do 180—195 części (zamiast 165 części pierwotnych). Po 4 do 8 godzinach miesienia reakcja zwykle dobiega do końca. Masa reakcyjna przedstawia kruchy, popękany mączysty produkt, który w dotknięciu jest prawie suchy. W rozcieńczonym ługu sodowym masa ta powinna się rozpuszczać całkowicie, lub z pozostawieniem nieznacznego osadu.

Z roztworu alkalicznego osadza kwas siarkowy osad w postaci płatków.

Masę reakcyjną rozrabia się wodą do ogólnej wagi 5000 części, bądź to bezpośrednio zaraz po ukończeniu miesienia względnie rozcierania, bądź też dopiero po 1 do 2 dniach odstawania w niezbyt ciepłym miejscu. W interesie dokładnego rozdrabniania zaleca się wodę, szczególnie na początku, dodawać małymi porcjami, mieszając masę bez przerwy. Po rozdrobnieniu można już resztę wody dolewać szybko w niewielkich odstępach czasu.

Mieszanina, zawierająca w sobie 2 proc. celulozy wyjściowej i 1 proc. jednowodzianu kwasu siarkowego, rozdziela się podczas stania na opadający na dno biały osad

i klarowny płyn ponad osadem. Scukrzanie otrzymanego produktu uskutecznia się jak w przykładzie 1.

Przerabianie na cukier lub alkohol odbywa się sposobem znanym, np. metodą, podaną w przykładzie 1.

Przykład 3.

100 części na wagę celulozy siarczynowej poddaje się działaniu 50 do 65 części na wagę 78 proc. kwasu siarkowego sposobem podanym w przykładzie 2. Po dojściu temperatury kruchej spękanej masy do 20 — 25°C , prowadzi się w dalszym ciągu miesienie i rozrabianie masy, ogrzewając ją jednocześnie od 30 do 60°C . Masa nabiera wtedy odcienia brunatnawego i staje się twardszą. Po przetrzymaniu jej, przy ciągłym miesieniu, czas pewien w tej temperaturze, rozrabia się ją, jak wskazane zostało w przykładzie 2, wodą do ogólnej wagi 5000 części.

Mieszanina zawiera 2 proc. celulozy wyjściowej i około 78 proc. jednowodzianu kwasu siarkowego i przedstawia biały, mleczny roztwór, względnie emulsję, która nawet po kilku dniach stania nie wydziela znaczniejszych ilości osadu na dnie. Scukrzanie odbywa się drogą gotowania do 170°C w przeciągu pół do 1 i pół godzin w autoklawie, ogrzewanym wrzącym olejem. Przerabianie na cukier lub alkohol uskutecznia się znanym sposobem, podanym w przykładzie 1.

Przykład 4.

Do 975 części wagowych ochłodzonego na 0 do $+5^{\circ}\text{C}$ 78 proc. kwasu siarkowego (60° Bé), nalanego do wielkiego, zaopatrzonego w miesidła aparatu, wprowadza się jednorazowo, ustawicznie chłodząc, 650 części wagowych mialko rozdrobnionej celulozy siarczynowej (np. waty celulozowej) i ciągle miesi, względnie rozciera masę. Już po wprowadzeniu celulozy do kwasu siarkowego temperatura podnosi się

do 15—18°C. Po pół godzinie celuloza rozdziela się jednostajnie i nasiąka kwasem siarkowym, powiększa znacznie swoją objętość i nabiera wyglądu zmietego papieru. Po następnej pół — 1 godzinie, podczas której temperatura się nie zmienia i pozostaje na poziomie 15 — 18°C, masa przetwarzana się na gęste ciasto, przeplatane gdzieśgdzie włóknami nieprzerobionej jeszcze celulozy. Po upływie tego okresu chłodzenie przerywa się przy ustawicznym jednakowym miesieniu i rozcieraniu masy. Temperatura wzrasta teraz zwolna i mniej więcej po 1 i pół — 2 godzinach, licząc od chwili rozpoczęcia wprowadzania celulozy, dochodzi w przybliżeniu do 20°C, po następnej zaś pół godzinie wynosi 22—26°C. Przy tej temperaturze masa pozostaje aż do końca reakcji. Reakcja w całości trwa 3 i pół do najwyżej 6 godzin. Zwykle kończy się po 4 godzinach. W czasie miesienia, o ile operacji dokonywa się w aparatach otwartych i w niezbyt suchych pomieszczeniach, masa wciąga w siebie pewne drobne ilości wody (60 do 200 części na wagę).

Przy końcu operacji masa przyjmuje wygląd połyskującego, jednolitego, dość rzadkiego ciasta. W małej próbce straconej wodą, otrzymane produkty rozszczepienia osiadają w formie dużych kosmyków, ewentualnie bryłek.

Produkty rozszczepienia celulozy, otrzymane według sposobu, zobrazonego w przykładzie 4, względnie ich mieszanina z kwasem siarkowym i wodą, służą jako materiały surowe do metod fabrykacyjnych, które przedstawione będą w przykładach 4a do 4n.

Przykład 4a.

Trzynastą część otrzymanego według przykładu 4 produktu, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody (liczba

pierwsza oznacza ilość wody zawartej w kwasie siarkowym, liczba druga ilość wody zawartej w kwasie siarkowym i ewentualnie pochłoniętej z powietrza), miesza się lub rozrabia z wodą na jednolitą masę, a następnie wszystko się dopełnia wodą do 2 500 części wagowych.

Mieszanina zawiera 2 proc. celulozy i 2,34% jednowodzianu kwasu siarkowego i rozdziela się przy staniu na biały drobny osad produktów rozszczepienia celulozy i na stojący nad nim klarowny płyn.

Przeprowadzanie na cukier dokonywa się w dowolnym czasie w ten sposób, że mieszaninę praży się pod ciśnieniem 2 do 3 godzin przy temperaturze 120°C, albo pół do 1 i pół godzin przy temperaturze 170°C. Przerabianie na cukier, względnie alkohol, odbywa się znanymi sposobami.

Przykład 4b.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody, nagrzewa się w zamkniętym szczelnie naczyniu w kąpeli powietrznej o mniej więcej 30—50°C, najlepiej mieszając lub kłócąc stale lub z przerwami. W krótkim już stosunkowo czasie masa zaczyna rzednąć. Po kilku godzinach zamienia się mieszanina w płynną, syropowatą, oliwkowo-brunatną masę.

Po upływie mniej więcej 24 godzin rozcieńcza się syropowatą masę wodą do ogólnego ciężaru 2 500 części. Powstaje jasnobrunatny roztwór, który po dłuższym czasie wydziela niewielką ilość szarego, bardzo drobnego osadu.

Mieszaninę, która zawiera 2 proc. celulozy i 2,34 proc. jednowodzianu kwasu siarkowego, scukrza się ogrzewaniem w autoklawie na kąpeli olejnej do 120°C, lub gotowaniem kilkunastogodzinnym pod ciśnieniem jednej atmosfery.

Przerabianie na cukier, względnie alkohol, uskutecznia się znanymi sposobami, np. według przykładu 1.

Przykład 4c.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody, ogrzewa się jak w przykładzie 4b, do mniej więcej $30^{\circ}C$, poczem pozostawia mieszaninę przy tej temperaturze od 60 do 80 godzin.

Prawie zupełnie rzadki, ciemno-oliwkowo-brunatny syrop rozcieńcza się wodą do ogólnej wagi 2500 części. Powstaje roztwór herbaciano brunatny, z którego, przy dłuższym odstawaniu, osadza się obfity biało-szarawy osad.

Mieszaninę zawierającą 2 proc. celulozy wyjściowej i 2,34 proc. jednowodzianu kwasu siarkowego, scukrza się, jak w przykładzie 4b. Przerabianie na cukier, względnie alkohol, uskutecznia się znanymi sposobami, np. według przykładu 1.

Przykład 4d.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody, pozostawia się, jak w przykładach 4b i 4c, w temperaturze mniej więcej $30^{\circ}C$, dłużej jednak, bo 5 do 6 dni (120 do 144 godzin). Temperatura mieszaniny trzyma się na poziomie $30 - 35^{\circ}C$.

W końcu syrop oliwkowo - czarnobrunatny rozcieńcza się wodą do ogólnej wagi 2500 części. Powstaje klarowny ciemno-brunatny roztwór, w którym części stałe w ilościach większych nie osadzają się.

Zawierający 2 proc. celulozy i 2,34 proc. jednowodzianu kwasu siarkowego roz-

twór, lub pewną jego część scukrza się, jak w przykładach 4b, względnie 4c.

Przerabianie na cukier, względnie alkohol, uskutecznia się znanymi sposobami, np. według przykładu 1.

Przykład 4e.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody, podgrzewa się w zamkniętym aparacie, mieszając lub kłócąc bez przerwy, w ten sposób, aby mieszanina po 15—20 minutach wykazywała temperaturę $50^{\circ}C$, w której winna pozostawać 10 do 30 minut. W końcu reakcji mieszanina reakcyjna przedstawia oliwkowo - ciemno-brunatny syrop. Mieszaninę rozcieńcza się wodą do otrzymania 2500 części wagowych, co daje w rezultacie lekko opalizujący roztwór koloru ciemnego wina reńskiego, dający przy odstawaniu zaledwie ślady biało-szarawego osadu.

Zawierający 2 proc. celulozy i 2,34 proc. jednowodzianu kwasu siarkowego roztwór scukrza się jak w przykładzie 4b.

Przerabianie na cukier, względnie alkohol, uskutecznia się znanymi sposobami, np. według przykładu 1.

Przykład 4f.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody, ogrzewa się na kąpeli wodnej w otwartym naczyniu, np. w parownicy, mieszając i rozcierając.

Pierwiastkowa temperatura mieszaniny wynosi $21^{\circ}C$. Po 5 minutach grzania temperatura wzrasta do $36^{\circ}C$, po dalszych 5 minutach do $43^{\circ}C$.

Masa rzednie.

Po następnych 5 minutach grzania termometr wskazuje 50°C. W tej temperaturze 50°C pozostawia się masę $\frac{1}{2}$ do $\frac{3}{4}$ godziny mieszając, względnie miesząc.

W rezultacie otrzymuje się oliwkowo-brunatny, prawie rzadki syrop. Syrop ten rozgadnia się wodą do ogólnej wagi 2500 części.

Mieszanina rozdziela się przy dłuższym staniu na małoobjętościowy i białoszarawy osad i zebrany nad osadem płyn klarowny o zabarwieniu ciemnego wina reńskiego.

Mieszaninę, zawierającą 2 proc. celulozy i 2,34 proc. jednowodzianu kwasu siarkowego w całości lub pewnej jej części scukrza się ogrzewaniem do 120°C w autoklawie na kąpieli olejnej w przeciągu 2 do 3 godzin lub gotowaniem kilkunastogodzinnem do 100°C pod zwykłym ciśnieniem.

Przerabianie produktów reakcji jak w przykładzie 1.

Przykład 4g.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody, rozcieńcza się stopniowo rozrabianiem lub rozcieraniem z wodą do ogólnej wagi 170 — 190 części wagowych. Powstaje jasnoszara, mazista masa, którą ogrzewa się w otwartym naczyniu np. parownicy lub moździerzu, na kąpieli wodnej, mieszając bez przerwy. Po 15 minutach temperatura wzrasta do 48°C, po dalszych 10—15 minutach do 50°C. W tej temperaturze pozostawia się masę od pół do 3 i pół godzin.

Gotowanie w naczyniu otwartym powoduje utratę wody przez parowanie; mniej więcej co kwadrans odparowuje się tym sposobem od 8 do 12 części wagowych. Co

kwadrans masę się waży i dodaje odparowane ilości wody.

Naturalnie reakcję można prowadzić także w zamkniętym naczyniu lub aparacie, jak również z odwróconą chłodnicą, w którym to wypadku unika się powyżej wymienionych strat wody.

W rezultacie otrzymuje się brunatną mazistą masę. Masę tę rozrabia się wodą na rzadką papkę i następnie rozcieńcza do ogólnej wagi 2500 części wagowych.

Mieszanina po dłuższym staniu rozdziela się na opadający na dno białoszarawy osad i zbierający się nad osadem klarowny winno-żółty płyn.

Scukrzanie mieszaniny, całkowicie lub w pewnej jej części, uskutecznia się ogrzewaniem w autoklawie na kąpieli olejnej do 120°C w przeciągu 2 do 3 godzin, albo kilkunastogodzinnem gotowaniem pod zwykłym ciśnieniem.

Przerabianie na cukier, względnie alkohol, odbywa się jak w przykładzie 1.

Przykład 4h.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody, rozrabia się wodą, aż póki ogólna waga nie dosięgnie 245 części wagowych. Wodę dodaje się stopniowo po każdorazowym dobrem rozrobieniu poprzedniej porcji. W rezultacie otrzymuje się zupełnie rzadką papkę. Papkę tę ogrzewa się w otwartym naczyniu na kąpieli wodnej, przerabiając ciągle mieszadłem. Po 5 minutach temperatura podnosi się z 19°C do 60°C i po dalszych 5 minutach dochodzi do 70°C. Temperaturę tę, 70°C, utrzymuje się w przeciągu $\frac{3}{4}$ godzin, a w kwadrans po tym okresie czasu doprowadza ją do 80°; ostatnią temperaturę podtrzymuje się znowu pół godziny. Tym sposobem stadjum przejścia do temperatu-

ry 70° do 80°C trwa w całości 1 i pół godziny.

Produkt reakcji rozrabia się wodą do ogólnej wagi 2500 części wagowych. Mieszanka rozdziela się po krótkim staniu na winno-żółty roztwór i jasnopopielaty mialki osad.

Scukrzanie odbywa się jak w przykładzie 4b.

Przerabianie na cukier, względnie alkohol, np. jak w przykładzie 1.

Przykład 4i.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody, ogrzewa się w otwartym naczyniu, np. w parownicy lub tłuczce, mieszając i rozcierając bez przerwy w ten sposób, aby temperatura masy po upływie 15 do 25 minut wynosiła 70°C. Już w przejściu od temperatury 50 do 60°C, masa przekształca się na rzadki brunatnawy syrop. Po dojściu masy do temperatury 70°C pozostawia się ją jeszcze jakieś 5 minut pod działaniem tej temperatury, po czym rozcieńcza się brunatnawy syrop wodą do ogólnej wagi 2500 części wagowych. Powstaje sherry - brunatny roztwór i wydziela się niewielki, mialki jasnopopielaty osad.

Roztwór, zawierający 2 proc. celulozy i 2,34 proc. H_2SO_4 scukrza się jak w przykładzie 4b.

Przerabianie na cukier lub alkohol odbywa się, np., jak w przykładzie 1.

Przykład 4k.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 — 30 częściom wagowym wody, ogrzewa się w naczyniu zamkniętym, mieszając lub kłócąc ustawi-

cznie w ten sposób, aby temperatura masy po upływie 30—60 minut wynosiła 70°C. Masę pozostawia się przy tej temperaturze, ciągle kłócąc, 5 do 15 minut. Otrzymany po zakończonem ogrzewaniu rzadki, oliwkowo - ciemno - brunatny syrop rozcieńcza się wodą do ogólnej wagi 2500 części wagowych.

Powstaje klarowny, ciemno - brunatny płyn.

Roztwór, zawierający 2 proc. celulozy i 2,34 proc. H_2SO_4 , scukrza się według przykładu 4b.

Przerabianie na cukier, względnie alkohol, uskutecznia się, jak w przykładzie 1.

Przykład 4l.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody rozrabia się wodą do ogólnej wagi 180 do 190 części. Otrzymaną po tej operacji mazistą masę ogrzewa się w zamkniętym lub otwartym naczyniu w ten sposób, aby temperatura po 30 m. podniosła się do 70°C. W tej temperaturze, przy ustawicznym rozcieraniu, mieszanii lub kłóceniu, pozostawia się masę na przeciąg 15 do 30 minut. Pracując w naczyniu otwartym, należy wyrównywać od czasu do czasu straty wody, wywołane wyparowywaniem.

W rezultacie otrzymuje się ciemnobrunatną, mazistą masę, którą się rozcieńcza wodą do ogólnej wagi 2500 części.

Mieszanka przedstawia ciemno - brunatny roztwór z nieznaczными ilościami zawieszonego osadu.

Roztwór, zawierający 2 proc. celulozy i 2,34 proc. jednowodnianu kwasu siarkowego, scukrza się podług przykładu 4b.

Przerabianie na cukier, względnie alkohol, odbywa się jak w przykładzie 1.

Przykład 4m.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy i 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 do 30 częściom wagowym wody, rozrabia się, starannie rozcierając, wodą do wagi ogólnej 340 do 350 części wagowych. Otrzymaną w ten sposób jasnopopielatą mazistą masę gotuje się na wrzącej kąpieli wodnej w naczyniu z chłodnicą odwróconą w ciągu 2 do 5 godzin, mieszając lub skłócając bezustannie mieszaninę. W rezultacie otrzymuje się zupełnie rzadki, mętny, brunatny roztwór o jaśniejszym lub ciemniejszym odcieniu; roztwór ten rozcieńcza się wodą do ogólnej wagi 2500 części.

Po odstaniu powstaje ponad jasno-brunatnym osadem zupełnie klarowny płyn o złocistym zabarwieniu wina reńskiego.

Scukrzanie mieszaniny, zawierającej 2 procent celulozy i 2,34% jednowodzianu kwasu siarkowego, uskutecznia się zapomocą 1 i pół do 3 godzinnego ogrzewania do $120^{\circ}C$ w autoklawie na kąpieli olejnej, albo też gotowania kilkogodzinnego pod ciśnieniem jednej atmosfery.

Przeróbka na cukier, względnie alkohol, odbywa się jak w przykładzie 1.

Przykład 4n.

Trzynastą część produktu z przykładu 4, odpowiadającą 50 częściom wagowym celulozy wyjściowej, 58,5 częściom wagowym H_2SO_4 i 16,5 częściom wagowym wody, rozrabia się rozcieraniem z wodą do 620—640 części wagowych, i gotuje rozwodnioną masę, ustawicznie mieszając lub skłócając, 2 do 5 godzin w naczyniu, zaopatrzonym w chłodnicę odwróconą. W rezultacie otrzymuje się jasno-brunatny, mętny, łatwo płynny roztwór, który rozwodnia się wodą do ogólnej wagi 2500 części.

Scukrzanie mieszaniny, zawierającej 2 proc. celulozy i 2,34 proc. jednowodzianu

kwasu siarkowego, uskutecznia się, jak w przykładzie 4m.

Przerabianie na cukier, względnie alkohol, odbywa się jak w przykładzie 1.

Sposoby wykonania metody w zastosowaniu do innych materiałów wyjściowych dadzą się łatwo wyprowadzić z powyżej podanych przykładów. Dla całokształtu podać należy jeszcze tylko przykład wykonania dla drzewa, jako materiału wyjściowego.

Przykład 5.

Do 150 części wagowych ochłodzonego na 0 do $+5^{\circ}C$ kwasu siarkowego, znajdującego się w dużym kotle z przyrządem gniotowniczym, wprowadza się w jednej dawce, mieszając i rozgniatając, 100 części wagowych drobno sproszkowanych opiłek jodłowych. Już przy wprowadzaniu opiłek do kwasu zabarwia się mieszanina na zielono, a temperatura jej podnosi się na 14 do $18^{\circ}C$. Po 3 do 5 godzinach ustawicznego mieszania i rozgniatania otrzymuje masę ciastowatą konsystencję, wtedy przerywa się ochładzanie, kontynuując dalej mieszanie zawartości kotła. W przeciągu najbliższej godziny temperatura się podnosi na 20 do $25^{\circ}C$. Ciastowata masa staje się miększą i bardziej mazistą. Po następnej godzinie do 3 reakcja zwykle dobiega końca. Temperatura końcowa reakcji wynosi 22 do $28^{\circ}C$. Masa zyskuje wygląd miękkiej, mazistej, bardzo lepkiej czarno-zielonej papki.

Przy pracy w naczyniu otwartym i w pomieszczeniu wilgotnym masa wchłania w siebie zazwyczaj pewne ilości wody.

Dalsza przeróbka masy może być uskuteczniiona według podanych dla celulozy siarczynowej wzorów 4b do 4n.

Stosowana w poprzednich przykładach celuloza siarczynowa zawiera w sobie 5 do 7 proc. wody, drzewo zaś jodłowe użyte w przykładzie 5-tym 6 do 10,56 proc.

Wydatek cukru waha się licząc na suchą substancję celulozy, w granicach od 46 do 107 proc., w zależności od warunków pracy, wskazanych w przykładach.

Najwyższy wydatek otrzymuje się, prowadząc hydrolizę przy temperaturach wyższych, np. według wzorów 4b do 4 n. Wydatek przy zastosowywaniu przykładów 1, 2, 3 i 4a jest niższy.

Wydatek cukru z trocin jodłowych, według przykładu 5, wynosi, o ile się prowadzi hydrolizę i inwersję zgodnie ze wskazówkami przykładów 4b do 4n, a więc, np., przykład 4l od 60 do 65 proc., jest więc również i tu prawie teoretyczny.

Wydatek alkoholu jest znaczny. Tak np., przy zastosowaniu przykładu 4l otrzymuje się cukru 105 proc., który po fermentacji daje, w obliczeniu na suchą substancję celulozy, 43 proc. alkoholu etylowego.

Ze 100 części czystej dekstrozy otrzymuje się w praktyce około 90% teoretycznego wydatku alkoholu, a więc podana wyżej procentowa wartość alkoholowa odpowiada prawie zupełnie możliwemu teoretycznemu wydatkowi.

Procentowość cukru oznacza się chemicznie metodą redukcyjną, według Alihna. Przed rozpoczęciem określenia redukcyjnej wartości cukru należy w roztworach inwertowanych osadzić węglanem barytu kwas siarkowy, siarczan barytu odfiltrować i z filtratu usunąć rozpuszczone sole barytowe przez dodanie nieznacznych ilości kwasu siarkowego.

Wydatek cukru kontroluje się w pewnych wypadkach próbą fenyloglukozazynową.

Proces fermentacji alkoholu zachodzi w 2 proc., licząc na wartość redukcyjną, roztworach w sposób znany przez dodanie drożdży piekarskich, asparaginu i dwuzasadowego fosforanu potasu.

Jeszcze przed operacją inwersji mieszaniny reakcyjne, o ile hydroliza prowadzona była przy temperaturach wyższych,

wykazują znaczne wartości redukcyjne, wynoszące 20—25 proc. (np. 4b, 4c i 4d), 50—60 proc. (np. 4 i 4g), i 75—80 proc. (np. 4m i 4n).

Na zakończenie należy tu jeszcze raz zaznaczyć, że niniejszy wynalazek nie jest związany ani z temperaturami, ani z zawartością wody, ani ze stosunkami wagowymi, ani z danymi co do wydajności, przytoczonymi w przykładach wykonania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu fermentującego cukru zapomocą sulfolizy celulozy lub ciał ją zawierających, tem znamienny, że całkowite, odbywające się stopniowo rozcieńczenie hydrolityczne celulozy uskutecznia się takimi tylko ilościami kwasu siarkowego, aby na jedną część wagową materiału wyjściowego przypadało nie więcej, niż dwie części wagowe jednowodzianu kwasu siarkowego.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, tem znamienna, że stosunek kwasu siarkowego do celulozy, względnie ciał, zawierających celulozę, oznacza się w ten sposób, by na 1 część wagową materiału wyjściowego szło 0,4 do 1 i pół części wagowych jednowodzianu kwasu siarkowego.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 lub 2, tem znamienna, że w okresie początkowym reakcję pomiędzy celulozą, względnie ciałami ją zawierającymi, i stężonym kwasem siarkowym prowadzi się przy temperaturze podwyższonej otrzymywanej wprowadzeniem do mieszaniny reakcyjnej, w dowolnie obranym momencie, ciepła z zewnątrz, albo też wywoływaniem w niej ciepła wewnętrznego (np. przez zabezpieczenie jej od ochładzania się, szybko, względnie silne mieszanie mieszaniny i t. d.).

4. Odmiana sposobu według zastrz. 3,

tem znamienna, że w okresie początkowym reakcję pomiędzy celulozą, względnie ciałami zawierającymi celulozę, i stężonym kwasem siarkowym prowadzi się w temperaturach, nie przewyższających 30°C i dopiero potem ogrzewa mieszaninę reakcyjną, składającą się z produktów rozszczepienia celulozy i całkowitej ilości zużytego do reakcji stężonego kwasu siarkowego, bez dodawania wody.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 3 lub 4, tem znamienna, że ogrzewanie uskutecznia się w granicach od 25 do 100°C .

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1 lub 2, tem znamienna, że w okresie początkowym reakcję pomiędzy celulozą, względnie ciałami zawierającymi celulozę,

i stężonym kwasem siarkowym prowadzi się przy temperaturach, nie przewyższających 30°C , a dopiero potem ogrzewa się mieszaninę reakcyjną, zawierającą produkty rozszczepienia celulozy i całkowitą ilość zużytego do reakcji kwasu siarkowego, do temperatury 30 — 100°C , po uprzednim dodaniu takiej ilości wody, aby koncentracja kwasu siarkowego nie spadła poniżej 10 proc.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 3, 4, 5 lub 6, tem znamienna, że mieszaniny reakcyjne, otrzymane według tych zastrzeżeń, rozcieńcza się wodą i ogrzewa przy podwyższonem lub zwykłym ciśnieniu.