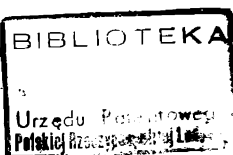


23 października 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY C13k 1/02

Nr 2222.

Kl. 89 i 1.

Alexander Classen
(Aachen, Niemcy).

Sposób otrzymywania furfuruolu obok glukozy z substancyj, zawierających celulozę.

Zgłoszono 22 marca 1921 r.

Udzielono 10 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 13 stycznia 1919 r. (Niemcy).

Znany jest sposób przeprowadzenia drzewa i innych materyj, zawierających celulozę, przez ogrzewanie z kwasem i pod odpowiednim ciśnieniem — w cukier (glukozę) i otrzymywania alkoholu (alkoholu etylowego) z glukozy przez fermentację. Jako odpowiednie kwasy używano kwas siarkowy, solny i siarkawy oraz przy scukrzaniu drzewa stosowano mieszaninę kilku kwasów zamiast jednego. Co się tyczy składu mieszanin tego rodzaju, to albo nie dawano wogóle żadnych wskazówek, albo też proponowano takie mieszaniny, które w porównaniu z pracą z jednym tylko kwasem — nie dawały żadnych korzyści technicznych, lub nawet wykazywały pewne braki.

Wszystkie znane dotychczas sposoby scukrzania drzewa posiadają tę wadę, że

dają tylko nieznaczne ilości cukru oraz, że otrzymane zacierzy trudno fermentują. Również, nieznany był dotychczas sposób, któryby oprócz glukozy dawał furfurol obok alkoholu metylowego.

Zauważono, że można osiągnąć bardzo dobre rezultaty przez to, że przemianę substancji, zawierającej celulozę, uskutecznia się zapomocą kwasu solnego lub siarkowego (kwasy przetwarzające) z tym, że obok kwasu przetwarzającego, który musi być obecny w ilości potrzebnej do przemiany, dodaje się jeszcze kwas lub kwasy dodatkowe, które działają jako katalizatory i wobec tego potrzebne są tylko w nieznacznych ilościach. Można np. stosować, jako kwas przetwarzający, kwas solny, a jako katalitycznie działający kwas dodatkowy — kwas siarkowy, lub siarkawy, al-

bo fluorowodorowy, lub też kilka z nich. O ile zaś, jako kwasu przetwarzającego używa się kwasu siarkowego, wtedy, jako kwasy dodatkowe, wchodzi pod uwagę: kwas solny, siarkawy lub inne kwasy nieorganiczne. Kwas siarkawy, na przykład, nie daje się zastosować, jako kwas przetwarzający, lecz tylko jako katalitycznie działający kwas dodatkowy. Zamiast kwasów dodatkowych należy wziąć pod uwagę i niektóre sole kwaśne np. dwusiarczany i dwusiarczyny. Dalej można stosować jako dodatek sole, które rozkładają się w nadmiarze obecnego kwasu, albo też w danych warunkach rozczepiają się hydrolytycznie, jak to ma np. miejsce u chlorków magnezu, wapnia, glinu, cynku i manganu.

Pracując podług opisanego wyżej sposobu, otrzymuje się znaczną ilość cukrów, większą niż przy sposobach dotychczas używanych, jednocześnie osiąga się tę korzyść, że otrzymane roztwory cukru doskonale fermentują.

Znanem jest wspomniane poprzednio stosowanie mieszanin kilku kwasów zamiast jednego. W niniejszym sposobie nie chodzi o zastąpienie jednego kwasu przez mieszaninę dwu lub trzech kwasów, lecz sam sposób polega na tem, że kwas, nadający się do przemiany, mianowicie kwas solny lub siarkowy, koniecznie musi być obecny również w ilości potrzebnej do przemiany i że obok niego muszą być obecne dodatki, działające katalitycznie, a mianowicie, według wynalazku, w postaci kwasów.

Bardzo ważny jest stosunek ilości cieczy (wody zakwaszonej) do użytego drzewa. Należy unikać niedomiaru, gdyż wtedy na koszt cukrów, zdolnych do fermentacji, powstają substancje nie fermentujące. Jeżeli np. użyć, jako kwasu przetwarzającego, kwasu solnego, wtedy ilość wody, jaką należy dodać, leży wogóle pomiędzy użytą ilością drzewa, a połową tej ilo-

ści. Rozumie się samo przez się, że przy wymierzaniu ilości płynu należy odpowiednio uwzględnić i zawartość wody w drzewie.

Szczególnie korzystny sposób wykonania wynalazku, sprzyjający tworzeniu się furfurołu, polega na tem, że przetwarza się zapomocą kwasu solnego lub siarkowego np. mączkę opilkową lub inne substancje, zawierające pentozany lub pentozy, z tem, że muszą być dodane co najmniej dwa kwasy dodatkowe, działające katalitycznie, a mianowicie w ten sposób, żeby jeden z nich był dodany w nadmiarze w porównaniu z drugim. Jako kwasów dodatkowych, używa się w tym wypadku z korzyścią kwasu siarkowego i siarkawego (przy zastosowaniu kwasu solnego, jako kwasu przetwarzającego) i kwasu solnego oraz siarkawego (przy użyciu kwasu siarkowego, jako przetwarzającego).

Wspomniano już na początku, że i przy wcześniej znanych sposobach scukrzania drzewa i podobnych materiałów tworzy się furfurol. Jednak powstaje go znacznie mniej niż 0,5% w stosunku do suchej substancji drzewnej. Przeciwnie, przy postępowaniu według niniejszego wynalazku, (przy zastosowaniu opilek jodowych lub mączki z tych opilek) otrzymuje się 2 — 3% furfurołu obok znacznych ilości alkoholu metylowego, przez co cały proces staje się bardziej korzystny.

Wiadomo, że furfurol powstaje w dużych ilościach przez ogrzewanie drzewa bukowego z mocnym, np. 12% kwasem solnym, przytem powstający cukier fermentujący nie ma żadnego znaczenia, ponieważ przy ogrzewaniu z tak mocnym kwasem utworzone przejściowo cukry zostają przetworzone.

Dalszy sposób wykonania wynalazku polega na tem, że obok działających katalitycznie kwasów dodatkowych, dodaje się jeszcze specjalne substancje ochraniające,

w szczególności metale lub tlenki metali, np. tlenek żelazowy, tlenek chromu, tlenek manganu i t. d. Wtedy można pracować z mniejszymi ciśnieniami par, bez uszczuplenia wydajności cukrów.

Również korzystnym jest szybkie oziębianie mieszaniny poreakcyjnej, po dokonanej przemianie w ten sposób, że po wypuszczeniu z autoklawów par i gazów w autoklawach wytwarza się próżnię albo przepuszcza lub przesysa przez nie powietrze albo inny odpowiedni gaz. Dzięki temu otrzymuje się podwójną korzyść, ponieważ powiększa się wydajność cukrów i dostaje się zacierę dobrze fermentującą. Szczególnie nadaje się ten sposób, gdy chodzi o uniknięcie strat furfurołu oraz innych produktów lotnych.

Praktyczne wykonanie niniejszego sposobu jest następujące: Obracający się bęben, zastosowany do ciśnienia, napełnia się opilkami lub innymi substancjami, zawierającymi celulozę, dodaje odpowiednią ilość płynu i przez krótkie wprowadzenie pary pod ciśnieniem najpierw poddaje się zawartość bębna procesowi parzenia. Dopiero po wydmuchaniu utworzonych par wprowadza się pod ciśnieniem w odpowiedni sposób potrzebne kwasy. Przytem należy zwracać uwagę, aby kwas przetwarzający był dodany w ilości wystarczającej także i dla przemiany. Zależnie od okoliczności należy ilość tę ustawić, zapomoć uprzednich prób, przy których pracuje się tylko z samym kwasem przetwarzającym. Przeprowadzenie tych doświadczeń jest bardzo proste, ponieważ, pracując z wystarczającą ilością kwasu, otrzymuje się produkt łatwo dający się rozcierać, nie wykazujący twardych części i który utracił zupełnie strukturę drzewa, podczas, gdy przy zastosowaniu niewystarczających ilości kwasów, w pozostających produktach w znacznym jeszcze stopniu zostaje utrzymana budowa drzewa. Po dodaniu kwasów

podnosi się stopniowo ciśnienie pary do 7 — 8 atmosfer. Po zakończeniu procesu przetwarzania wpuszcza się odchodzące gazy do chłodnicy, w której kondensuje się furfurol obok innych produktów gazowych. W celu otrzymania znacznych ilości furfurołu, znajdujących się jeszcze w resztkach drzewnych, wpuszcza się do autoklawu parę lub odsysa furfurol. Pary te względnie gazy, zawierające furfurol, w celu otrzymania tego ostatniego, również odprowadza się do chłodnicy. Potem opróżnia się bęben, a stałe produkty reakcji łączy się w celu otrzymania roztworu cukru fermentującego.

Przykład I. Ogrzewa się do 160° — 170°C 1000 kg suchej mączki trocinowej z 880 l wody, 10 kg bezwodnego kwasu solnego (zastosowanego w odpowiedniej ilości, jako 33% kwas solny), 1,98 kg bezwodnego kwasu siarkowego (zastosowanego w odpowiedniej ilości, jako kwas siarkowy o ciężarze właściwym 1,04 — 1,21) i 1 kg SO₂. Wydajność wynosi 36,5% cukru oraz 2,5% furfurołu.

Przykład II. 1000 kg suchej mączki trocinowej zadaje się 800 l wody i ogrzewa do 160° — 170°C przy dodawaniu 12,4 kg bezwodnego kwasu siarkowego (użytego w odpowiedniej ilości, jako kwas siarkowy o ciężarze właściwym 1,04 — 1,21) i 60 g SO₂. Wydajność wynosi 36,2% cukru oraz 2,2% furfurołu.

Przy pracy w tych samych warunkach, jednak z tą różnicą, że użyto tylko kwasu solnego lub siarkowego, jako kwasu przetwarzającego, a dodawanie kwasu dodatkowego było zaniechane, wynosiła wydajność tylko 22% cukru i 0,2 do maximum 0,4% furfurołu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania furfurołu obok glukozy z substancyj, zawierających

celulozę, przez ogrzewanie z wystarczającą do przemiany ilością kwasu solnego lub siarkowego, znamienny tem, że jako środek sprzyjający reakcji dodaje się jeszcze jeden lub kilka innych kwasów, które muszą być obecne tylko w stosunkowo nieznacznych ilościach.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, znamienny tem, że w celu stworzenia przyjaznych warunków dla wytwarzania się furfurołu, dodaje się, jako środków sprzyjających reakcji, co najmniej dwa kwasy dodatkowe, w szczególności kwas siarkowy i kwas siarkawy (przy zastosowaniu kwasu solnego, jako kwasu przetwarzającego), oraz kwasu solnego i kwasu siarkawego (przy użyciu kwasu siarkowego, jako kwasu przetwarzającego), w takiej ilości, aby jeden z kwasów dodatkowych był obecny w nadmiarze w stosunku do drugiego.

3. Sposób według zastrzeżeń 1 i 2, znamienny tem, że jako środków sprzyjających reakcji, zamiast lub obok kwasów, stosuje się sole kwaśne lub sole, które rozkładają się przez obecne kwasy, albo też sole, które w danych warunkach rozszczepiają się hydrolitycznie.

4. Sposób według zastrzeżeń 1 — 3, znamienny tem, że ilość płynu w stosunku do ilości drzewa wymierza się w ten sposób, iż unika się tworzenia substancyj niezdolnych do fermentacji na koszt zdolnych do fermentacji cukrów.

5. Sposób według zastrzeżeń 1 — 4, znamienny tem, że obok kwasów lub soli, działających katalitycznie, dodaje się jeszcze środków ochraniających, jak metale lub tlenki metali.

6. Sposób według zastrzeżeń 1 — 5, znamienny tem, że po dokonanej przemianie wypuszcza się gazy i pary, a części składowe, pozostałe jeszcze w produkcie reakcji w postaci gazu lub pary, wydala się przez przedmuchiwanie odpowiednich par lub gazów, przyczem w celu otrzymania furfurołu i innych produktów (alkohol metylowy) poddaje się wszystkie odchodzące gazy i pary procesowi kondensacji.

Alexander Classen.

Zastępca: Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.