

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 771009 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 771009

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07D

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.03.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.03.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.10.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **14.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

31.03.1976 US 672296

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Carbos Ag, Seefeldstrasse 62 Zürich, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Dahlgren, Stig Åke, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä furfuraalin valmistamiseksi

Förfarande för framställning av furfural

Carbos AG, Seefeldstrasse 62, CH 8008 Zürich, Sveitsi

Menetelmä furfuraalin valmistamiseksi - Förfarande för framställning av furfural

Esillä oleva keksintö koskee parannettua menetelmää furfuraalin valmistamiseksi hiilihydraateista höyrytislauksen avulla.

Vaikkakin furfuraalin keksiminen ajoittuu 1800-luvun ensimmäiselle puoliskolle, ei vielä vuonna 1920 tapahtunut furfuraalin kaupallista valmistamista. Näihin aikoihin vuonna 1922 alkoi Quaker Oats Company furfuraalin teknisen valmistamisen, jolloin sen ensimmäinen oleellinen käyttöala koski fenolihartsien valmistusta. Myöhemmin keksittiin muita furfuraalin käyttöaloja ja sen tarve teki välttämättömäksi huomattavan tuotantokapasiteetin lisäämisen, mikä johtui mm. synteettisen kumin valmistuksesta toisen maailmansodan aikana.

Nykyisin valmistetaan furfuraalia kaupallisesti suuria määriä, ja raaka-aineena käytetään tällöin pentosaanipitoisia aineita. Tyypillisiä raaka-aineita ovat maissintähkät, bagasse, maapähkinänkuoret ja myöskin jossain määrin koivupuu. Maissin tähkät muodostavat runsaan raaka-ainelähteen ja ovat pääraaka-aine furfuraalia valmistettaessa.

Furfuraalin valmistus perustuu pentoosin muodostumiseen pentosaa-nista ja vedestä ja pentoosin hydrolysoimiseen furfuraalin ja veden muodostamiseksi. Kaupallisesti valmistetaan furfuraalia yksivaihei-sen käsittelyn avulla. Periaatteessa on olemassa kaksi eri tapaa furfuraalin valmistamiseksi. Toisessa menetelmässä käsitellään raaka-ainetta laimennetulla rikkihapolla. Toisessa menetelmässä taas ai-kaansaadaan happamat olosuhteet in situ käytettäessä koivupuuta raaka-aineena. Ne happamat olosuhteet, jotka muodostuvat viimeaini-tussa tapauksessa, perustuvat etikkahapon muodostumiseen.

Näissä kummassakin menetelmässä poistetaan furfuraali höyrytislauk-sen avulla. Liuennuslaitteesta poistuvat höyryt lauhdutetaan ja johdetaan erotuskolonnein, jossa furfuraalirikkaat höyryt lauhdute-taan ja jäähdytetään ja erotetaan yleensä kahdeksi kerrokseksi. Noin 6 % vettä sisältävä furfuraalikerros johdetaan vedenpoistokolonnein, jonka yläosasta poistetaan vesi ja kuiva furfuraali sen alaosasta.

Eräs haitta edellä kuvatuissa furfuraalin valmistusmenetelmissä on se, että tähän asti käytetyt raaka-aineet sisältävät suhteellisen pienen prosenttimäärän pentosaaneja, joka merkitsee sitä, että on käsiteltävä erittäin suuria raaka-ainemääriä haluttujen furfuraali-määrien saamiseksi. Energia- ja laitteistotarve on täten suuri ja tästä ovat seurauksena suhteellisen korkeat valmistuskustannukset.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on nyt yllättäen osoittautunut, että käyttämällä laktoosipitoista materiaalia, laktoosi mukaanlu-kien, raaka-aineena voidaan saada furfuraalia suurella saannolla. Laktoosia tai laktoosipitoista raaka-ainetta voidaan käyttää sellai-senaan tai niitä voidaan lisätä johonkin muuhun tavanomaiseen raaka-aineeseen, jolloin saadaan huomattavasti suurempi furfuraalisaanto.

Se seikka, että laktoosi reagoi siten, että saadaan furfuraalia, on itse asiassa yllättävä, koska, muten tunnettua, laktoosin muodostaa diheksoosi, joka sisältää galaktoosiyksikön ja glukoosiyksikön. Suoritettaessa happokäsittely eivät heksoosit yleensä muodosta furfuraalia, vaan sen sijasta tämän johdannaista kuudennesta hiili-atomista johtuen. Tämän johdosta oli erittäin yllättävää, että lak-toosin höyrytislauus aikaansaa furfuraalia suurella saannolla.

Yleensä saanto on vielä parempi, mikäli laktoosi hapetetaan varo-vaisesti ennen hapanta hydrolyysiä tai sen aikana. Vaikkakaan

keksintö ei ole rajoitettu mihinkään teoriaan, voi syynä siihen kohonneeseen saantoon, joka aikaansaadaan laktoosin tai laktoosipitoisen materiaalin esihapettamisen avulla, olla karboksyyliiryhmän muodostuminen, josta vuorostaan lohkeaa hiilidioksidia ja muodostuu 5 hiiliatomia sisältävä hiilihydraatti, joka taas vuorostaan hydrolysoituu furfuraaliksi suurella saannolla.

Laktoosin hapettamiseksi furfuraalin saannon parantamiseksi voidaan käyttää mitä hyvänsä hapetusainetta, joka kykenee hapettamaan varovaisesti orgaanisia yhdisteitä, joista esimerkkejä ovat bromi, vetyperoksidin vesiliuos, laimea typpihappo, perhapot yms. Perhapoista on peretikkahappo edullisin, vaikkakin myös muita perhappoja, kuten perbentsoehappoa ja monoperftaalihappoa, voidaan käyttää. On epäoleellista muodostuuko perhappoa in situ lisättäessä vetyperoksidia tai karboksyylihappoa, tai jos perhappo muodostuu etukäteen. Esihapetus suoritetaan edullisesti korotetussa lämpötilassa esim. aina lämpötilassa noin 80°C.

Mitä hyvänsä laktoosipitoista materiaalia voidaan käyttää furfuraalin valmistamiseksi keksinnön mukaisesti. Laktoosin ohella muodostaa hera, jota saadaan juuston valmistuksesta, erinomaisen raaka-aineen, jolloin laktoosi tällaisessa tapauksessa käytetään edullisesti sen noin 20 paino-%:sena konsentraattina vedessä. Tällainen konsentraatti on helposti saatavissa poistamalla maitoproteiini herana ja väkevöimällä tällöin saatu laktoosiliuos. Heralla on yleensä taipumus aikaansaada ympäristöprobleemeja, koska sitä muodostuu suurissa määrissä maidonkäsittelylaitteissa ympäri maailmaa, ja ennen esillä olevaa keksintöä ei mitään käytännön käyttöä heralle ei ole voitu keksiä.

Suoritettujen käytännön kokeiden tulokset osoittavat, että noin puolet laktoosimolekyylistä muuttuu siten, että muodostuu furfuraalia, mutta kaikkein edullisimmissa olosuhteissa näyttää siltä, että pääosa laktoosia voidaan muuttaa furfuraaliksi. Maksimisaannon aikaansaamiseksi on edullista käyttää hapettavaa ympäristöä kohtuullisen happamissa olosuhteissa.

Keksinnön päätarkoituksena on täten aikaansaada menetelmä furfuraalin valmistamiseksi laktoosista tai laktoosipitoisesta materiaalista höyrytislauksen avulla ilman muuta raaka-ainetta tai jonkin muun halvan pentosaanipitoisen raaka-aineen ohella, joka voi esim. olla

sitä lajia, joka edellä on esitetty tämän selityksen johdanto-osassa.

Edelleen on tarkoituksena aikaansaada menetelmä, jonka avulla furfuraalia valmistetaan suurella saannolla samalla kun raaka-ainekäsittely helpottuu ja energian tarve pienenee.

Vielä eräänä tarkoituksena on aikaansaada menetelmä furfuraalin valmistamiseksi lähtien puuraaka-aineesta, joka sellaisenaan mahdollistaa etikkahapon muodostumisen lisättäessä laktoosipitoista raakaainetta joko ennen reaktiota tai sen aikana, mutta edullisesti myös ennen kuin puuraaka-aineen höyrytisläus aloitetaan.

Vielä eräänä keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä furfuraalin valmistamiseksi käyttäen lähtöaineena esihapetettua laktoosipitoista raakaainetta.

Keksintöä kuvataan seuraavassa suoritusesimerkkien avulla, jotka eivät kuitenkaan rajoita keksintöä.

Seuraavissa esimerkeissä käytettiin ruostumatonta terästä olevaa reaktiosäiliötä, jonka pohjalle johdettiin höyryä paineessa noin 12 ik. ja lämpötilassa noin 186°C. Reaktioastiasta poistuvat höyryt johdettiin vedellä jäähdytettävyn lauhduttajaan, josta lauhde analysoitiin furfuraalisisällön suhteen. Analyysit suoritettiin kaasukromatograafisesti käyttäen laitetta Perlin Elmer Model F17 (Perkin-Elmer Limited, Englanti), jolloin määrättyjä pyridiinimääriä lisättiin näytteisiin ja käytettiin vertailutarkoituksessa. Raaka-aine voidaan johtaa reaktioastiaan poistettavissa olevan ylemmän päätyseinän kautta.

On huomattava, että se kokeiluastia, jota käytettiin alla olevien esimerkkien mukaisten käytännön kokeiden toteuttamiseen, toimii jaksottaisesti, kun taas jäljelle jäänyt hydrolysaatti poistettiin kunkin kokeen jälkeen. Kussakin kokeessa kesti höyrykäsittely 1 tunti 45 min, jonka ajan kuluessa reaktioastiasta poistuneet höyryt lauhdutettiin ja kerättiin kaasukromatografiaa varten lauhteen furfuraalisisällön määrittämiseksi.

Esimerkki 1 *vertailukoe, ei suoritusesimerkki*
5000 g koivulastuja, joiden kuiva-ainepitoisuus on 2690 g, johdetaan

2 reaktioastiaan ja käsitellään edellä esitetyllä tavalla. Lauhde
 analysoidaan kaasukromatograafisesti furfuraalipitoisuuden suhteen, jolloin furfuraalisaanto on 4,8 paino-% koivupuun kuiva-ainepitoisuudesta laskien. Tätä koetta käytetään vertailukokeena.

Esimerkki 2

Samaa määrää samanlaisia koivulastuja kuin esimerkissä 1 johdetaan reaktioastiaan yhdessä 200 g:n kanssa jauhamaista heralaktoosia. Mainittua raaka-ainetta käsitellään samalla tavoin kuin esimerkissä 1 ja lauhteen analyysissä voidaan todeta furfuraalisaannon olevan 6,7 paino-% edellä esitetyllä tavalla laskettuna.

Esimerkki 3

Esimerkin 2 mukainen käsittely toistetaan, mutta tässä tapauksessa lisätään 170 ml vetyperoksidin 35 %:sta vesiliuosta reaktioastiaan ennen höyrykäsittelyä. Furfuraalisaanto on 7,82 paino-%.

Edellä olevasta esimerkistä voidaan helposti nähdä, miten laktoosin lisäys edistää furfuraalisaantoa. On kuitenkin huomattava, että perustana oleva esimerkin 1 mukainen furfuraalisaanto ei kuvaa furfuraalin oikeata saantoa jatkuvassa valmistusmenetelmässä, koska etikkahappomäärä reaktioastiassa lähtee arvosta 0, kun taas sitä vastoin jatkuvassa menetelmässä etikkahappomäärä ensin kasvaa ja pysyy sitten vakiona määrätyllä tasolla, mikä on edullista suuren furfuraalisaannon saamiseksi. Olosuhteiden parantamiseksi jatkuvassa menetelmässä suoritettiin lisäkokeita seuraavalla tavalla.

Esimerkki 4

Esimerkin 1 mukainen käsittelytapa toistetaan lisäten 125 ml jää-etikkaa reaktioastiaan ennen sen sulkemista. Furfuraalisaanto on 8,4 paino-% koivulastujen kuivien aineosien määrästä laskettuna.

Esimerkki 5

Esimerkki 2 toistetaan lisäämällä sama määrä jääetikkaa kuin esimerkissä 4. Furfuraalisaanto on 10,2 paino-%.

Esimerkki 6

Esimerkin 1 mukainen käsittely toistetaan, jolloin samalla lisätään 50 ml väkevää rikkihappoa reaktioastiaan ennen tämän sulkemista. Furfuraalisaanto on 8,7 paino-%.

Esimerkki 7

Esimerkki 2 toistetaan lisäämällä sama määrä väkevää rikkihappoa kuin esimerkissä 6. Furfuraalisaanto on 10,5 paino-%.

Esimerkki 8

Esimerkin 3 mukainen käsittelytapa toistetaan lisäämällä samalla 125 ml jääetikkaa reaktioastiaan ennen tämän sulkemista. Furfuraalisaanto on 10,9 paino-%.

Esimerkki 9

Esimerkin 3 mukainen käsittely toistetaan lisäämällä samalla 50 ml väkevää rikkihappoa reaktioastiaan ennen tämän sulkemista. Furfuraalisaanto on 11,1 paino-%.

Edellä olevista esimerkeistä ilmenee, että höyrytislauk hapettamisolosuhteissa on edullinen furfuraalin kokonaissaannon kannalta. On myös ilmeistä esimerkeistä 4-9, että hapon läsnäolo on edullista furfuraalin saannon kannalta katsottuna.

Kuten edellä esitettiin, on hera eräs runsaasti saatava raaka-aine maailman kaikissa maitoa tuottavissa osissa. Hera sisältää pääaineosinaan laktoosia ja proteiinia, jotka aineosat voidaan erottaa toisistaan ns. kalvotekniikkaa käyttäen. Esillä olevan keksinnön kehittämiseen saakka ei laktoosilla ole ollut mitään laajaa käyttöalaa. Tämän johdosta on keksinnöllä huomattava taloudellinen merkitys, koska laktoosia voidaan helposti lisätä tavanomaisiin raaka-aineisiin olemassa olevissa laitteissa furfuraalin valmistamiseksi, jolloin aikaansaadaan näiden laitteiden kasvanut tuotantokyky ilman oleellista raaka-ainekustannusten kasvua. Laktoosi voidaan lisätä kuivan jauheen muodossa, mutta myös vesiväkevöitteen muodossa, vaikkakin viime mainitussa tapauksessa höyryn kulutus tulee jonkin verran suuremmaksi.

On huomattava, että keksintö ei ole rajoitettu edellä esitettyihin esimerkkeihin, jotka perustuvat koivulastujen käyttöön furfuraalia tuottavana perusraaka-aineena, ja että sitä voidaan soveltaa kaikenlaatuisiin raaka-aineisiin kuten edellä on esitetty. Keksinnön mukainen menetelmä on täten käyttökelpoinen myös liuennettaessa käyttäen laimennettua rikkihappoa tai muita mineraalihappoja, joita tähän asti on käytetty tämän laatuissa valmistuksessa olkoonkin, että tällöin taloudellinen edullisuus on jossain määrin pienempi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä furfuraalin valmistamiseksi hiilihydraatista, t u n n e t t u siitä, että laktoosipitoista raaka-ainetta höyrytislataan, jolloin ainakin osa läsnä olevaa laktoosia muutetaan furfuraaliksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että täten muodostettu furfuraali tislataan pois ja otetaan talteen.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että höyrytislaukseen toteutetaan happamissa olosuhteissa.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä furfuraalin valmistamiseksi pentosaanipitoisesta raaka-aineesta höyrytislamalla happamissa olosuhteissa, t u n n e t t u siitä, että mainittuun raaka-aineeseen lisätään laktoosipitoista materiaalia, jolloin furfuraalisaantoa poistislatussa höyryissä lisätään oleellisesti.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä furfuraalin valmistamiseksi koivupuusta höyrytislauksen avulla, t u n n e t t u siitä, että koivupuuhun lisätään laktoosipitoista materiaalia, jolloin furfuraalisaantoa poistislatussa höyryissä parannetaan oleellisesti.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laktoosipitoisen materiaalin lisätään koivupuuhun ennen höyryn johtamista.
7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuun laktoosipitoiseen raaka-aineeseen lisätään hapetusainetta.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine lisätään laktoosipitoiseen raaka-aineeseen ennen höyrytislauksen aloittamista.
9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine lisätään laktoosipitoiseen raaka-aineeseen höyrytislauksen aikana.
10. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,

laktoosipitoinen raaka-aine hapetetaan ennen sen lisäämistä koivu-puuhun.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 7-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine on vetyperoksidi.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine on bromi, vetyperoksidin vesiliuos, laimea typpihappo tai perhappo.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av furfural ur ett kolhydrat, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utsätter ett laktoshaltigt material för ångdestillation, varigenom åtminstone en del av närvarande laktos omvandlas till furfural.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att sålunda bildad furfural avdestilleras och tillvaratas.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att ångdestillationen utföres under sura betingelser.

4. Förfarande enligt patentkravet 1 för framställning av furfural ur ett pentosanhaltigt råmaterial genom ångdestillation under sura betingelser, k ä n n e t e c k n a t därav, att man till nämnda råmaterial sätter ett laktoshaltigt material, varigenom utbytet av furfural i avdestillerade ångor väsentligt förhöjes.

5. Förfarande enligt patentkravet 1 för framställning av furfural ut björkved genom ångdestillation, k ä n n e t e c k n a t därav, att man till björkveden sätter ett laktoshaltigt material, varigenom utbytet av furfural i avdestillerade ångor väsentligt förbättras.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det laktoshaltiga materialet sättes till björkveden före ångtillförseln.

7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att man till nämnda laktos-haltiga material sätter ett oxidationsmedel.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet sättes till det laktoshaltiga materialet före ångdestillationens igångsättande.
9. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet sättes till det laktoshaltiga materialet under ångdestillationen.
10. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det laktoshaltiga materialet oxideras innan det tillsättes björkveden.
11. Förfarande enligt något av patentkraven 7-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet är veteperoxid.
12. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet är brom, en vattenlösning av väteperoxid, utspädd salpetersyra eller en persyra.