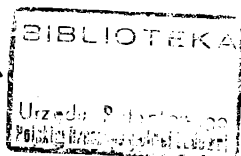


10 grudnia 1932 r.

2

C 10b 53/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16995.

Kl. 12 o 5.

Erik Ludvig Rinman
(Djursholm, Szwecja).

Sposób wytwarzania wysokowartościowych produktów z substancji roślinnych.

Zgłoszono 16 lipca 1930 r.

Udzielono 21 września 1932 r.

Pierwszeństwo: 16 lipca 1929 r. dla zastrz. 1—3; 26 maja 1930 r. dla zastrz. 4—5 (Szwecja).

W patencie niemieckim Nr 357370 opisano już sposoby wytwarzania wartościowych produktów chemicznych z materiałów roślinnych wszelkiego rodzaju. Sposoby te nie znalazły jednak w praktyce większego zastosowania, jako zbyt drogie. Wynalazek niniejszy dotyczy nowego, znacznie tańszego sposobu wytwarzania wartościowych produktów z materiałów roślinnych, przy czym otrzymane produkty są jednocześnie bardziej wartościowe od otrzymywanych dawniej znanym sposobem. Podstawą wynalazku jest fakt, że materiały roślinne wszelkiego rodzaju przy gotowaniu z wodnym roztworem wodorotlenku baru lub strontu albo ich mieszaniny zostają przeprowadzone w materiały, które dają przy suchej de-

stylacji, praktycznie w obecności silnych zasad, wielkie ilości chemicznie wartościowych produktów, jak alkohole, aldehydy, ketony, węglowodory i gaz wodorowy. Sposób zatem polega zasadniczo na tem, że materiały roślinne przede wszystkim gotuje się z mocnym roztworem wodorotlenku baru albo strontu albo mieszaniny obu tych substancji. Gotowanie przeprowadza się w tak wysokiej temperaturze, nieprzekraczającej jednak 200°C, że materiały roślinne zostają rozgotowane i tworzą związki z zastosowaną, względnie zastosowanymi, zasadami. Produkt, otrzymany przy gotowaniu, który składa się z ciał w wodzie rozpuszczalnych oraz praktycznie nierozpuszczalnych, jest, zależnie od stężenia, więcej lub

mniej gęsty; w razie potrzeby, może on być zadany substancjami, które przyspieszają przebieg suchej destylacji, jak węglany użytych zasad albo proszek węglowy. Po odparowaniu do suchości poddaje go się suchej destylacji, najlepiej w obecności przegrzanej pary wodnej. Tworzą się wtedy lotne produkty chemiczne, jak alkohole, aldehydy, ketony, węglowodory i gaz wodorowy w większych lub mniejszych ilościach, zależnie od tego, czy przy suchej destylacji były obecne znaczniejsze ilości wolnych wodorotlenków zasadowych lub nie. Te lotne substancje zostają przedestylowane przy suchej destylacji, ewentualnie razem z przegrzaną parą wodną, i zostają zebrane w znany sposób. Przy suchej destylacji tworzy się prócz tego pozostałość, składająca się z węglanów, ewentualnie również wodorotlenków baru lub strontu albo ich mieszanin, zależnie od tego, które z tych ciał użyte były do gotowania, i węgla, niezależnie od tego, czy węgiel był dodany, czy też został utworzony w trakcie destylacji. Te nieorganiczne substancje zostają przez wypalenie zpowrotem odzyskiwane w postaci tlenków albo wodorotlenków i mogą być zastosowane do gotowania nowych ilości substancji roślinnych. Ponieważ sposób pozostaje mniej więcej jednakowy, czy przeprowadzony będzie z samym wodorotlenkiem baru, czy też z samym wodorotlenkiem strontu, czy też z ich mieszaniną, preto dla uproszczenia opisuje się niżej wykonanie sposobu z użyciem wodorotlenku baru, który obecnie jest tańszy od wodorotlenku strontu.

Poza wodorotlenkiem baru dla wykonania gotowania niepotrzebne są inne chemikalia. Mały dodatek sody albo wodorotlenku sodowego może jednak w pewnych przypadkach ułatwić gotowanie. Gdy gotowanie zostaje wykonane z wodorotlenkiem baru, z dodatkiem albo bez małej ilości sody lub wodorotlenku sodowego, to otrzymana masa po wysuszeniu ma skłonność do zbyt ży-

wego reagowania podczas suchej destylacji. Jest przeto wskazane dodawanie do wykonania suchej destylacji substancji, które reakcję opóźniają. Takim materiałem jest proszek węglowy, np. proszek z węgla drzewnego, który najlepiej dodawać przed gotowaniem, gdyż zupełnie nie przeszkadza gotowaniu, ale który może być również dodany po gotowaniu. Jeżeli natomiast dodaje się materiałów nieorganicznych, to powinny one być dodawane przed gotowaniem. Jako materiały nieorganiczne wchodzi przedewszystkiem w rachubę następujące: wodorotlenki albo tlenki wapnia, magnezu, glinu, cynku i żelaza. Najlepszym z tych ciał jest wapń w postaci tlenku lub wodorotlenku. Nie przeszkadza on prowadzeniu gotowania i zastępuje zarówno przy gotowaniu, jak i przy suchej destylacji część wodorotlenku baru, który dzięki temu może być użyty w mniejszej ilości. Wapno działa także pomyślnie przy regeneracji wodorotlenku baru przy spalaniu. Magnez działa mniej więcej tak, jak wapno, ale słabiej; to samo dotyczy glinu, cynku i żelaza.

Jako surowce nadają się wszystkie rodzaje substancji roślinnych i to zarówno nagonasienne, jak skrytonasienne; nie powinny one tylko być zbutwiałe. Drewno z drzew liściastych i sitowie, słoma i trawa dają naogół większą wydajność produktów chemicznych, niż drewno drzew iglastych. Materiały roślinne najlepiej stosować w postaci rozdrobnionej, np. drzazg drzewnych, siczki lub trocin. Gotowanie najlepiej przeprowadzić w kotle obrotowym, bezpośrednio ogrzewanym parą, który obliczony jest na ciśnienie robocze od 12 do 15 kg/cm² tak, że podczas gotowania można bez obawy dochodzić do temperatury około 185°C. Najlepszą temperaturą gotowania jest jednak 180°C. Do gotowania kocioł zostaje załadowany potrzebną ilością materiałów roślinnych, ewentualnie uprzednio zmieszanych z silnymi zasadami. Normalnie używa się do tego zasad otrzymanych przez rege-

nerację z pozostałości po suchej destylacji. Można także mieszać materiały roślinne i chemikalja w samym kotle. Po zmieszaniu materiałów pompuje się do kotła wodę, najlepiej ciepłą, ewentualnie taką, która poprzednio była użyta do wypłókiwania porwanych chemikaljów z gazów. Ilość wody dobiera się celowo tak, że na 1000 kg suchych roślin przypada 2 do 4 m³ wody, wliczając wodę zawartą w mieszaninie. Odpowiednia zasadowość zostaje osiągnięta, jeżeli na 1000 kg suchych roślin bierze się 2000 kg BaO_2H_2 i 500 kg CaO . Taki dodatek BaO_2H_2 i CaO daje przy suchej destylacji wydajność mniej więcej 150 kg alkoholu metylowego, acetonu, metyloetyloketonu i olejów acetonowych obok 400 do 600 m³ gazu (wodoru) i 75 kg innych olejów na 1000 kg substancji roślinnej.

Po załadowaniu zostaje kocioł podczas pompowania ciepłej wody wprawiony w obrót, przyczem następuje silne wywiązywanie ciepła. Gdy wywiązywanie ciepła zmniejsza się, wprowadza się parę tak, aby temperatura w kotle podniosła się do 180°C. Temperatura ta zostaje utrzymana przez 3 do 5 godzin, poczem gotowanie jest zakończone. Gazy z kotła spuszcza się, zużywając zawartość cieplną uchodzącej pary i zbierając znajdujące się w niej substancje, jak alkohol metylowy, terpentyna i amonjak.

Gdy ciśnienie nad zgotowaną masą opadło do 2 — 3 kg/cm², zawartość kotła zostaje przedmuchana do odpowiedniego zbiornika, np. zbiornika z mieszadłem. Zbiornik ten może być urządzony do pośredniego ogrzewania parą lub gazami spalinowymi o temperaturze od 200°—300°C tak, że roztwór wraz z mułem może być w nim podparowany aż do ługu gęstego. Ług gęsty zostaje następnie wysuszony na ziarnistą albo sproszkowaną masę, która przy ogrzaniu nie spieka się i nie topi, lecz może być poddana suchej destylacji w nieprzerwanie działającym piecu, zaopatrzonym w

urządzenie ślimakowe do przesuwania przezeń masy.

Suszenie ługu gęstego może być wykonane przy pomocy cylindra osuszającego, ogrzewanego pośrednią parą albo ciepłymi gazami, ewentualnie wprost powietrzem, ogrzaniem poprzednio do mniej więcej 150°C. Jako cylindry osuszające mogą być stosowane takie, które przyjmują ług gęsty na zewnętrzną stronę płaszcza cylindra, a ogrzewane są wewnątrz, albo takie, które przyjmują ług gęsty na wewnętrzną stronę, a ogrzewane są od zewnątrz. W obu przypadkach suszenie może być przyspieszone przez bezpośrednie wdmuchiwanie poprzednio ogrzanego powietrza, a wysuszona masa może być w znany sposób zeskrobывana zapomocą odpowiedniego skrobaka. Jako cylindry osuszające mogą być także używane takie, w których ług gęsty zostaje wprowadzony przez jeden koniec, a wysuszona masa zostaje usuwana z drugiego końca. Piece te powinny być ogrzewane przez ciepłe gazy spalinowe, a wewnątrz — ciepłym powietrzem. Wysuszona masa zostaje następnie rozdrobniona do pożądanej wielkości ziarna (nie wyżej 10 mm).

Wysuszona w ten sposób masa może być w dowolny sposób poddana suchej destylacji, najlepiej jednak w nieprzerwanie pracującym, nieruchomym lub obrotowym, z zewnątrz ogrzewanym piecu, zaopatrzonym w ślimakowe urządzenie transportowe do przeprowadzenia masy przez piec. Masa zostaje przytem wprowadzona do jednego końca pieca przez odpowiednie urządzenie wpustowe, aby przeszkodzić wchodzeniu powietrza do pieca, poczem zostaje powoli, np. w 4 do 8 godzin, i przy powolnem podnoszeniu temperatury masy (400°—500°C) przesuwana na drugi koniec pieca, gdzie pozostałość po suchej destylacji zostaje wyjmowana przez służę albo zamknięcie wodne. Ponieważ sucha destylacja daje szczególnie dobry wynik, jeżeli zostaje wykonana w obecności pary wodnej, najlepiej pary prze-

grzanej, wskazane jest wprowadzać parę z obu końców pieca. Do tego celu może być ewentualnie zastosowana para, która wytworzyła się przy suszeniu ługu gęstego, jeżeli jest ona wolna od powietrza. Ulatniający się destylat może być usuwany w dogodnym miejscu, chwytanie jednak w pobliżu zimniejszego końca pieca daje lepsze wykorzystanie zawartości cieplnej gazów suchej destylacji. Bardzo korzystne jest przegrzewanie do 400—500°C pary wdmuchiwanej do cieplejszego końca pieca. Istotnym jest, aby urządzenie transportowe pieca było tak ustawione, żeby nie tamowało prądu gazów przez piec. Dlatego wskazane jest stosowanie obciętego ślimaka lub innych podobnych urządzeń, przenoszących masę przy możliwie małym tworzeniu się pyłu. Gazy spalinowe, potrzebne do ogrzewania pieca, powinny być doprowadzone do tego końca pieca, skąd masę się wyjmuje, i powinny mieć temperaturę od 500° — do 700°C. Następnie pozwala się gazom obiegać piec albo co najmniej dolną jego stronę do drugiego końca, skąd uchodzą w temperaturze około 200°C.

Destylat, uchodzący z pieca, zostaje przepuszczony najpierw przez łapacz pyłu dla oddzielenia pyłu. Destylat zostaje następnie w zwykły sposób przez oziębienie do temperatury pokojowej skondensowany tak, aby skondensowane materiały możliwie zostały oddzielone od gazów, składających się głównie z wodoru (90%). Skondensowane produkty zostają następnie rozdzielone w butli florentyńskiej, która oddziela oleje od części destylatu, zawierającej wodę. Destylat, zawierający wodę, zostaje natomiast poddany obróbce w nieprzerwanie działającej kolumnie tak, że otrzymuje się koncentrat mniej więcej 96%-owy, składający się z alkoholu metylowego, acetonu, metyloetyloketonu i olejów acetonowych. Ponieważ surowy destylat zawiera zwykle amonjak, przeto w celu rozdzielenia produktów powinno się stosować kolumnę podwójną tak,

aby w drugiej kolumnie móc wydzielić amonjak przez przemycie kwasem siarkowym. Dodawanie kwasu do surowego destylatu nie jest wskazane, gdyż wtedy w kolumnie łatwo tworzy się smoła, powstające zaś związki amonjaku są bardziej rozcieńczone i zanieczyszczone. Kolumna powinna być także zaopatrzona w oddzielną część oleju acetonowego. Otrzymanie z surowego koncentratu produktów w postaci czystej można osiągnąć przy pomocy mocnego ługu sodowego znanymi sposobami. Otrzymuje się jednak przytem metyloetyloketon i oleje acetonowe, zmieszane z wodą. Dla usunięcia tej wody celowe jest stosowanie obróbki niegaszonem wapnem. Jeżeli wszystkie materiały, zawarte w surowym koncentracie, mają być zużytkowane jako paliwo do silników, należy je uwodornić, najlepiej gazowym wodorem, przyczem otrzymuje się produkty bardzo trwałe. Ponieważ wodór, otrzymany przy suchej destylacji, jest wysokoprocentowy, może on być po odpowiednim oczyszczeniu zastosowany do uwodornienia i do syntetycznego otrzymywania amonjaku. Pozostałość po suchej destylacji zostaje poddana, niezależnie od tego, czy była otrzymana w suchej czy mokrej postaci, spalaniu w celu regeneracji wodorotlenku baru w postaci tlenku lub wodorotlenku, jak również materiałów nieorganicznych, użytych jako dodatek, przyczem materiały te zostają otrzymane jako tlenki. Jeżeli między temi materiałami znajduje się glin, cynk lub żelazo, to otrzymuje się te materiały w połączeniu chemicznym z barem. Spalanie przeprowadza się znanymi metodami i zostaje przyspieszone przez wprowadzenie pary wodnej tak, że bar otrzymuje się w postaci wodorotlenku albo w połączeniu chemicznym, jak wskazano wyżej. Spalanie zostaje ułatwione, jeżeli węgiel baru zmieszany jest z węglanem wapnia i węglem. Wystarczy np. żarzenie w atmosferze pary, ażeby całkowicie przeprowadzić węgiel baru w wodorotlenek.

Co się tyczy szczegółów sposobu, należy wskazać jeszcze, co następuje. Ilość używanych chemikaliów może być w różny sposób zmieniana. Kombinacja, dająca dobry rezultat, została już wyżej podana. Ilość baru może być zmieniana od 1200 — 2500 kg BaO_2H_2 na 1000 kg suchych roślin. Ilość wapna może się zmieniać od 300 do 700 kg. Gdy stosuje się tlenek glinu, to celowe jest, by ilość jego była równoważna ilości baru. Jeżeli jednocześnie stosuje się i wapno, to nie należy brać większej ilości tlenku glinu.

Ponieważ reakcja między wodorotlenkiem baru i materiałami roślinnymi polega na tem, że sól ligninowa z barem posiada dużą rozpuszczalność w roztworze, powstałym z wodorotlenku baru i węglowodanów materiałów roślinnych, więc gotowanie zachodzi najlepiej przy wysokim stężeniu tych substancyj. Również wodorotlenek wapnia rozpuszcza się w znacznej ilości w tym roztworze i dlatego przyczynia się do przyspieszenia reakcji. Jeżeli do gotowania stosuje się dodatek sody lub wodorotlenku sodu, to ilość tego dodatku winna być tak mała, żeby dodatek ten nie działał hamująco na spalanie węglanu baru; w przeciwnym razie nadmiar sody winien być wypłukany z pozostałości po suchej destylacji przed spaleniem. Dodatek sody powoduje, że reakcja przy suchej destylacji przebiega spokojniej.

Przy osuszaniu ługu gęstego w celu wprowadzenia go do suchej destylacji nie powinno się przekraczać temperatury $150^{\circ}C$, gdyż przy wyższych temperaturach rozpoczyna się rozkład masy.

Sucha destylacja zaczyna się już przy mniej więcej $180^{\circ}C$ i żywo przebiega przy $190^{\circ}C$, przyczem wywiązuje się ciepło. Reakcja przebiega żywo do $300^{\circ}C$, następnie przebieg jest wolniejszy. Wodór wywiązuje się bardzo żywo do $300^{\circ}C$, poczem wolniej, wreszcie znów szybciej przy wzrastaniu temperatury od $400^{\circ}C$ aż do $500^{\circ}C$. Wodór, powstający w temperaturach wyżej $400^{\circ}C$, tworzy się przez rozkład pary wod-

nej w obecności węgla i wodorotlenku baru. Tworzenie się acetonu i metyloetyloketonu ma miejsce głównie poniżej $400^{\circ}C$. Jeżeli więc chce się otrzymać głównie ostatnio wymienione produkty, nie powinno się podnosić temperatury wyżej, jak do około $400^{\circ}C$.

Wyżej było podane, że suszenie ługu gęstego i suchą destylację przeprowadza się w różnych aparatach. Możliwem jest jednak suszenie i suchą destylację wykonywać w tym samym aparacie, np. w piecu rotacyjnym.

Przy dalej prowadzonych próbach ze sposobem według wynalazku stwierdzono, że sposób może być wykonany jeszcze taniej przez to, że przy rozgotowaniu materiałów roślinnych stosuje się tylko taką ilość wodorotlenku baru lub strontu albo mieszanin tych wodorotlenków ze sobą lub z tlenkiem wapnia, jaka jest potrzebna do rozgotowania, i że ilość wyżej wymienionych zasad lub ich mieszanin, potrzebna do suchej destylacji, dodawana jest w postaci tlenków do gęsto-płynnego roztworu, otrzymywanego przy gotowaniu, ewentualnie po stężeniu roztworu. Do właściwego rozgotowania potrzebna jest przytem tylko mniej więcej połowa tej ilości zasad, jaka potrzebna jest do otrzymania dobrej wydajności produktów chemicznych przy suchej destylacji. Jeżeli np. do rozgotowania stosuje się tlenek baru, to potrzeba tylko około 1000 g takiego tlenku na 1 kg suchej substancji roślinnej. Przy gotowaniu nie potrzeba poza tem stosować większego dodatku wody, jak około 1000 albo najwyżej 1500 g (woda zawarta w surowcach roślinnych wlicza się) na każde 1000 g zupełnie suchych materiałów roślinnych. Poza tem gotowanie uskutecznia się tym samym sposobem, jak wyżej było opisane, przyczem podczas i po gotowaniu spuszcza się alkohol metylowy, gaz wodorowy i inne materiały utworzone podczas gotowania. Alkohol metylowy i wodór tworzą się przy gotowaniu w znacznie-

szych ilościach, jeżeli gotowanie przeprowadza się w temperaturze 180°C. Przy gotowaniu drzewa tworzy się np. w ten sposób około 15 g alkoholu metylowego i 3 — 4 g wodoru na każde 100 g suchego drewna.

Roztwór, otrzymany przy gotowaniu, alkalizuje się następnie przez dodatek brakującej ilości zasad w postaci tlenków, przy czym np. przy użyciu baru bierze się około 1000 g, jeżeli przy gotowaniu zastosowano 1000 g baru na 1000 g suchych substancji roślinnych. Jeżeli to dodanie do roztworu nastąpiło wtedy, kiedy roztwór posiadał jeszcze temperaturę około 100°C, to występuje żywa reakcja z wytwarzaniem się ciepła i wyparowaniem wody.

Jako przykład wykonania sposobu tą drogą może być wspomniany następujący. Rozgotowaniu poddaje się 1000 g drzazg drzewnych, zawierających 300 g wody. Do drzazg drzewnych dodaje się mieszaninę 1000 g BaO , 100 g $BaCO_3$ i 150 g CaO i pompuje potem 900 g wody o temperaturze 80°C do kotła. Po wprowadzeniu wody do kotła temperatura podnosi się na skutek wytworzonego ciepła do mniej więcej 180°C. Do prowadzenia gotowania będzie potrzeba wprowadzić około 100 g pary. Po ukończeniu gotowania kocioł zawiera około 1150 g wody; gdy temperatura obniżona zostaje do 100°C, to w roztworze zostaje tylko 950 g wody. Do roztworu dodaje się 1000 g BaO , 100 g $BaCO_3$ i 150 g CaO . Przytem zostaje odparowane jeszcze około 300 g wody tak, że ilość wody spada na 650 g. Aby masa była dostatecznie sucha do suchej destylacji w nieprzerwanie pracującym piecu, potrzeba usunąć jeszcze 300 g wody, która musi być wydalona zapomocą suszenia, np. na cylindrach osuszających albo przez ogrzewanie masy, rozpostartej w cienkiej warstwie na taśmie bez końca zapomocą ciepłego powietrza.

Jeżeli użyte materiały roślinne lub użyte chemikalia zawierają siarkę, to powinno się zarówno przy gotowaniu, jak i przy na-

stępującem po niem alkalizowaniu, dodawać tyle nadtlenu baru (albo nadtlenu strontu), żeby siarka została całkowicie przeprowadzona w siarczan baru tak, aby produkty, utworzone i przedestylowane przy suchej destylacji, nie zawierały siarki. Siarczan baru zostaje później zredukowany do siarczku baru, gdy węgiel baru z pozostałości po suchej destylacji zostaje zregenerowany przez spalanie redukujące do tlenku baru. Aby ilość siarki przy powtór-nem użyciu tej samej ilości baru nie powiększyła się, powinno się tylko każdorazowo 5 albo 10% tlenku baru, zregenerowanego przez spalanie, wydzielić i wylugować wodą, przyczem utworzy się wodorotlenek baru i siarkowodzian baru. Pierwszy zostaje ponownie użyty, natomiast siarkowodzian baru zostaje wydzielony i potraktowany dwutlenkiem węgla w celu regeneracji węglanu.

Gdy użyte materiały roślinne zawierają kwas krzemowy, to i ten może być jednocześnie z siarką usunięty przez to, że z wydzielonych 5 — 10% tlenku baru wygotowuje się wodorotlenek baru, przyczem jako pozostałość otrzymuje się wodorotlenek i krzemian wapnia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wartościowych produktów z substancji roślinnych, znamienny tem, że substancje roślinne zostają przede wszystkim rozgotowane z wodnym roztworem wodorotlenku baru lub wodorotlenku strontu, albo ich mieszaniny, poczem otrzymany roztwór wraz z osadem, ewentualnie po dodaniu materiału obojętnego, np. proszku węglowego, odparowuje się do suchości, a pozostałość poddaje suchej destylacji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że suchą destylację przeprowadza się w obecności przegrzanej pary wodnej.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny

ny tem, że już przy gotowaniu dodaje się materiałów nieorganicznych, jak tlenek wapnia, tlenek magnezu, tlenek glinu, w celu przyspieszenia zarówno gotowania, jak i suchej destylacji i następującej potem regeneracji zastosowanego wodorotlenku baru albo wodorotlenku strontu, albo ich mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamieny tem, że część wodorotlenku baru lub wodorotlenku strontu, albo ich mieszaniny, ewentualnie z tlenkiem wapnia, dodaje się, w ilości potrzebnej do rozgotowania, przed gotowaniem, część zaś, potrzebną do ułatwienia suchej destylacji, dodaje się w

postaci tlenków do gęstego roztworu, otrzymanego przy gotowaniu, ewentualnie po skoncentrowaniu tego roztworu.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że zarówno przy gotowaniu, jak i przy następującem po niem alkalizowaniu, dodaje się tyle nadtlenu baru lub strontu, że siarka, zawarta w substancjach roślinnych i zużytych chemikaljach, zostaje całkowicie przeprowadzona w siarczan.

Erik Ludvig Rinman.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.