

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1 januara 1933.

## PATENTNI SPIS BR. 9412

**Blomqvist Georg Henning, inženjer i Groth Bertil Sixten, doktor filozofije, Stockholm, Švedska.**

Postupak i naprava za spravljanje furfurola.

Prijava od 28 aprila 1931.

Važi od 1 novembra 1931

Traženo pravo prvenstva od 28 aprila 1930 (Švedska).

Pronalazak se odnosi na poboljšani postupak i na napravu, koja je podesna za izvođenje postupka za spravljanje furfurola.

Furfurol biva tehnički spravljan pomoću destilisanja materijala, koji sadrži pentozana, kao pleve od zobi i pirinča i tome sl., sa vodom ili vodenim rastvorom kiseline ili kiselo reagujućih soli pri dovoljno visokoj temperaturi i pritisku, na pr. pri temperaturi od približno 160° C, koja odgovara pritisku od 5—6 kg/cm<sup>2</sup>. Pentozani bivaju pri ovome hidrolisani i prelaze u rastvorljiv oblik, pentozu i iz pentoze biva, uz uticaj toplote i kiseline, obrazovan furfurol, koji biva izdvojen.

Do sada se bilo mišljenja, da se pri ovom procesu hidroliza pentozana u pentozu i pretvaranje pentoze u furfurol mora vršiti u istom stupnju ili u istom radnom toku, t. j. da se praktično moralo jednovremeno vršiti. Ali su ogledi pokazali, da ovo shvatanje nije u saglasnosti sa činjenicama, i ovaj se pronalazak sastoji u suprotnosti sa dosadašnjim primenjenim postupcima u tome, što se hidroliza pentozana u pentozu i pretvaranje pentoze u furfurol vrši u zasebnim stupnjima.

Uslovi u odnosu na temperaturu i na pritisak i tome sl., pri kojima se vrši hidroliza pentozana u pentozu, odn. pretvaranje pentoze u furfurol, mogu stoga po pronalasku biti različiti u zasebnim stupnjima i u svakom stupnju biti prilagođeni reakciji. Hidroliza pentozana u pentozu

vrši se naime lako i sa dovoljnom brzinom pri približno 100° C u rastvoru sa podesnim stepenom kiseline; prevođenje pentoze u furfurol vrši se pri tome, kao što se pokazalo, znatno sporije no prva reakcija i zahteva pre svega višu temperaturu pri istom stepenu kiseline. Kod 100° C vrši se veoma sporo obrazovanje furfurola; ako se pri tome temperatura poveća na skoro 170° C, to pentozna biva vrlo brzo prevedena u furfurol. Povećanje stepena kiseline dejstvuje na isti način kao povećanje temperature, t. j. ono ubrzava kako hidrolizu pentozana u pentozu, tako i pretvaranje pentoze u furfurol. Pomoću izvođenja po pronalasku hidroliza pentozana, radi obrazovanja pentoze i pretvaranja pentoze u furfurol u zasebnim stupnjima, postiže se dakle između ostalog korist da hidroliza pentoze može biti sprovedena pri srazmerno niskoj temperaturi, na pr. približno 80—100° C, i bez ili pri samo neznatnom superpritisku, i da razni stepeni kiseline mogu biti primenjeni u raznim stupnjima, usled čega može biti uprošćen način rada i pre svega i sama naprava koja je za ovo upotrebljena, može biti uprošćena usled nižeg pritiska i manje korozije pri nižoj temperaturi, i jednovremeno se može štedeti i na toploti.

Prevođenje pentozana u pentozu, t. j. spravljanje rastvora koji sadrži pentozu, može se izvršiti na proizvoljan način; ali se pri tome podesno služimo baterijom od dva ili više kotla ili autoklavi, kao što je

opisano u švedskoj pat. prijavi br. 5578/29, u kojima sirov materijal biva lužen u suprotnom strujanju. Na ovaj način se dobija, u glavnom kontinualno, rastvor približno konstantne sadržine pentoze, što je od važnosti po kontrolu rada i po sledeće pretvaranje pentoze u furfural i po destilisanje furfurola.

Aparat sa kolonama, u kome se vrši destilisanje, treba naime, da bi se moglo besprekorno raditi, da bude napajan rastvorom što je moguće više konstantnog sastava. Gomilanjem i, u datom slučaju, ili mešanjem rastvora, koji sadrži pentoze u naročitom sudu pre pretvaranja pentoze u furfural ima se sigurnost da se ovo pretvaranje kao i destilisanje furfurola vrši pod bitno konstantnim okolnostima.

Pretvaranje pentoze u furfural vrši se po pronalasku podesno na taj način, što rastvor pentoze, koji je spravljen u prvom stupnju, biva kontinualno sproveden kroz pregrevač, u kome se vrši obrazovanje furfurola za nekoliko minuta, podesno pri temperaturi od približno 130—200° C.

Rastvorno sretstvo, koje je upotrebljeno za luženje materijala, koji sadrži pentozana, ima podesno koncentrisanost vodoničnih jonova, čija je pH-vrednost niža od 5.

Pronalazak se odnosi takode i na napravu za sprovedenje postupka. Po pronalasku se jedna takva naprava sastoji iz naprave za luženje, na pr. baterije kotlova ili autoklava, i iz pregrevača, koji je vezan sa ovom baterijom.

Pronalazak je u sledećem bliže opisan pomoću jednog primera izvođenja u odnosu na priloženi nacrt, ali je razumljivo, da su moguće izmene postupka kao i upotrebljenih naprava.

Baterija autoklava ili zatvorenih kotlova 1, 2, 3 i 4 biva punjena vegetabilnim otpetcima materijala, koji proizvode furfural, na pr. plevom iz ovasa. Materijal se nalazi na donjim sitima 5<sup>1</sup>, 5<sup>2</sup>, 5<sup>3</sup> i 5<sup>4</sup> i biva držan na dnu pomoću gornjih sita 6<sup>1</sup>, 6<sup>2</sup>, 6<sup>3</sup> i 6<sup>4</sup>.

Voda ili slabo kiselo reagujući vodeni rastvor biva punjen u kotlove tako, da materijal bude njime natopljen; kotlovi biva-ju zagrejeni na temperaturu, koja se nalazi blizu tačke ključanja kiselog rastvora pri atmosferskom pritisku. Ako se za luženje upotrebi tečnost, koja sadrži kiseline, to kiselina može u početku procesa ili postupno ili kontinualno ili na jedanput biti dodana pre ulaska rastvora u prvi kotao. Za vreme rada može koncentrisanost kiseline da se koriguje kontinualnim ili diskontinualnim dodatkom kiseline u sistem, na proizvoljnom mestu. Na približno 10 kg pleve upotrebljuje se podesno pri-

bližno 100 litara od približno 0,5 normalne sumporne kiseline.

Rastvorno sretstvo biva dovodeno kroz glavni sprovodnik 7, od koga idu odvodni sprovodnici 8<sup>1</sup>, 8<sup>2</sup>, 8<sup>3</sup> i 8<sup>4</sup> ka dnu svakog kotla. Rastvori, koji sadrže pentozu bivaju odvedeni iz kotlova kroz cevi 9<sup>1</sup>, 9<sup>2</sup>, 9<sup>3</sup> i 9<sup>4</sup>, koje su priključene na zajednički glavni sprovodnik 10. Luženje se vrši u suprotnom strujanju na taj način, što pridolazeće rastvorno sretstvo stupa najpre u jedan kotao sa skoro potpuno izluženim materijalom i ishodni rastvor najzad struji kroz kotao sa svežim ili skoro svežim materijalom. Za ovaj cilj mora rastvor da se može iz jednog kotla dovoditi u drugi kotao, i stoga su pridolazni sprovodnici 8<sup>1</sup>, 8<sup>2</sup>, 8<sup>3</sup> i 8<sup>4</sup> vezani pomoću sprovodnika 11<sup>1</sup>, 11<sup>2</sup>, 11<sup>3</sup> i 11<sup>4</sup> sa odgovarajućim odvodnim sprovodnicima 9<sup>2</sup>, 9<sup>3</sup>, 9<sup>4</sup>, 9<sup>1</sup>, koji su pokazani u nacrtu, pri čemu su slavine ili ventili 12<sup>1</sup>, 12<sup>2</sup>, 12<sup>3</sup>, 12<sup>4</sup> odn. 13<sup>1</sup>, 13<sup>2</sup>, 13<sup>3</sup>, 13<sup>4</sup> postavljeni na odvodnim mestima. Pomoću otvaranja odn. zatvaranja slavina mogu da se uspostave željene veze između kotlova, da bi tečnost kontinualno strujala kroz bateriju i da bi se baterija mogla puniti i prazniti.

Dole se u kotlovima nalaze vijugave cevi 14<sup>1</sup>, 14<sup>2</sup>, 14<sup>3</sup>, 14<sup>4</sup> za paru radi zagrevanja rastvornog sretstva u kotlovima i radi izravnjanja gubitaka, usled sprovedenja zračenja ili drugih gubitaka toplote.

Broj kotlova može biti različit ali podesno treba da bude najmanje četiri kotla. Jedan ili dva kotla u bateriji su uvek isključeni radi pražnjenja izlužene materije ili radi dodavanja novog materijala. Upotreba većeg broja kotlova je korisna jer proizvedeni rastvor, koji sadrži furfurola, time dobija konstantniji sastav.

Topli rastvor, koji kroz glavni sprovodnik 10 napušta kotlove, biva podesno nagomilan u dobro izolisanom sudu 15 za prikupljanje, iz kojeg pomoću pumpe 16 biva kontinualno pumpan kroz pregrevač 17, u kome se tečnost pomoću pare, koja se na pr. dovodi kod 18, brzo zagreva na 170—180° C i pri ovoj temperaturi biva držana nekoliko minuta. Jedan deo pentoze biva pri tome izdvojen iz rastvora uz obrazovanje odgovarajuće količine furfurola.

Reakcija podesno ne biva toliko daleko vodena, da ukupna pentozna prede u furfural, jer bi se poslednji tada pod uticajem kiseline i toplote raspao u neželjene produkte. Reakcija biva stoga vodena do sadržine furfurola, koja je uslovljena gledištem ekonomnog iskorišćenja. Rastvor koji izlazi iz pregrevača ima približno temperaturu od 170° C, koja odgovara pri-

tisku od 7—8 kg/cm<sup>2</sup> i sadrži najveći deo dovedene kiseline u nepromenjenom obliku; sadržina furfurola u rastvoru je približno 1%. Rastvor osim toga sadrži u nepromenjenom obliku jedan deo pentoze, koja je izlužena iz pleve.

Furfurol biva tada iz rastvora pogonjen u kontinualno radeći aparat 19 sa kolonama ili tome sl. pri sličnom pritisku, u datom slučaju pri povećanom ili redukovanom pritisku.

Pošto rastvor, kad napušta pregrevač 17, ima pritisak pare, koji odgovara temperaturi od približno 170<sup>o</sup> C, mora pritisak pre no što rastvor biva doveden koloni, da bude smanjen na atmosferski pritisak, na pr. pomoću redukujućeg ventila ili tome sl. ili podesnije pomoću hlađenja rastvora, na pr. u vijugavoj cevi 20 koja je postavljena u retorti kolone, pomoću izvesnog rastvornog sretstva, koje struji iz kolone i koje se nalazi u retorti, i koje je više ili manje potpuno oslobođeno od furfurola. Rashlađeni rastvor dospeva tada kod 21 u kolonu, u kojoj furfurol biva izgonjen izdvanjem pomoću pare, koja se dovodi kod 22 i toplotom koja biva odavana vijugavom cevi 20, ili toplotom, koja se dovodi na kakav drugi način. Rastvorno sretstvo, koje struji iz kolone, biva hlađeno dodiranjem sa vijugavom cevi 20 i odaje paru, čime biva učinjena korisnom toplota rastvora, koji izlazi iz pregrevača.

Rastvorno sretstvo, koje je u aparatu kolone oslobođeno od furfurola, sadrži osim kiseline i pentoze, manju količinu produkata raspadanja furfurola i pentoze u obliku šljama, koji se lako taloži. Ovaj šljam biva podesno uklonjen pomoću filtriranja u filtrujućoj presi 23, u kojoj rastvorno sretstvo biva pumpano pomoću pumpe 24, ili pomoću centrifugisanja. Slično postupanje može biti preduzeto i pre izganjanja furfurola u kolonskom aparatu, podesno između vijugave cevi 20 i ulaska 21.

Rastvorno sretstvo, koje je oslobođeno od furfurola i šljama, sadržaće na ovaj način poglavito jedan deo neraspadnute pentoze i najveći deo prvobitno dodate kiseline, jer je neznatan deo kiseline neutralizovan pomoću bazisnih sastojaka, koji se nalaze u sirovom materijalu. Topli rastvor biva sad podesno ponovo doveden bateriji za luženje radi luženja novih količina pleve. Ovaj rastvor ide najpre sudu 25 za prikupljanje, koji je izolovan za toplotu i zatim preko pumpe 26 ka bateriji za luženje. Na ovaj način rastvorno sretstvo cirkuliše sa izvesnim neizbežnim gubitcima i iskorišćuje se pentoza, koja je iz praktičnih razloga ostavljena u rastvoru bez pretvaranja

u furfurol, kao i kiselina, koja se nalazi u rastvoru, i toplota rastvornog sretstva.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje furfurola iz sirovih materijala, koji sadrže pentozu, naznačen time, što se vrši hidroliza pentoza u pentozu i pretvaranje pentoze u furfurol u zasebnim stupnjima.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se hidroliza pentoza u pentozu vrši pri temperaturi od približno 80—110<sup>o</sup> C.

3. Postupak po zahtevu 1—2 naznačen time, što sirov materijal, koji sadrži pentozu, biva lužen pomoću kakvog rastvornog sretstva, koje ima koncentrisanost vodoničnih jonova, čija je pH-vrednost manja od 5.

4. Postupak po zahtevu 1—3 naznačen time, što se hidroliza pentoza u pentozu vrši pomoću luženja u bateriji kotlova ili autoklava, u suprotnom strujanju.

5. Postupak po zahtevu 1—4 naznačen time, što pomoću hidrolize pentoza dobiveni rastvor, koji sadrži pentozu, biva nagomilan u sudu za prikupljanje, da bi se za pretvaranje pentoze u furfurol i rastavljanje furfurola dobio rastvor sa što je moguće konstatnijim sastavom.

6. Postupak po zahtevu 1—5 naznačen time, što se pretvaranje pentoze u furfurol vrši pri temperaturi od približno 130 do 200<sup>o</sup> C.

7. Postupak po zahtevu 1—6 naznačen time, što od rastvora, koji sadrži pentozu i koji je dobiven pomoću hidrolize pentoza, samo jedan deo biva pretvoren u furfurol, u cilju sprečavanja ili smanjenja obrazovanja neželjenih jedinjenja.

8. Postupak po zahtevu 1—7 naznačen time, što pritisak rastvora, koji sadrži pentozu, i koji je dobiven pomoću hidrolize pentoza, biva smanjen na temperaturu, koja je potrebna za pretvaranje pentoze u furfurol i dobiveni rastvor koji sadrži furfurola biva sveden na pritisak, koji je podesan za destilisanje u kolonskom aparatu ili tome sl.

9. Postupak po zahtevu 8, naznačen time, što biva iskorišćena toplota, koja je u kolonskom aparatu oslobođena pri smanjenju pritiska.

10. Postupak po zahtevu 1—9 naznačen time, što po pretvaranju pentoze u furfurol i po izdvajanju furfurola šljama ili tome sl, koji postoji u rastvoru, biva uklonjen pomoću filtriranja ili centrifugisanja.

11. Postupak po zahtevu 1—10 naznačen time, što po pretvaranju pentoze u furfurol, šljama ili tome sl. koji se nalazi u rastvoru, biva uklonjen pomoću filtriranja ili centrifugisanja pre izdvajanja furfurola.

12. Postupak po zahtevu 1—11 naznačen time, što rastvorno sretstvo po izdvajanju furfurola, potpuno ili delimično biva upotrebljeno za luženje novog sirovog materijala.

13. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što sirovi materijal, koji sadrži pentozana najpre biva postupan vodom, ili kakvim rastvorom kiseline, u kablovima ili sudovima za luženje pri temperaturi, koja se nalazi u blizini tačke ključanja rastvora pri običnom pritisku ili pri malom superpritisaku, usled čega pentozani bivaju hidrolisani i kao pentoza prelaze u rastvor, i što pentoza najvećim delom biva prevedena u furfurol na taj način, što rastvor biva brzo zagrejan na višu temperaturu i pri ovoj temperaturi biva održavan, dok pentoza ne bude potpuno ili delimično prevedena u furfurol.

14. Naprava za izvođenje postupka po zahtevu 1—13 naznačena time, što ista sadrži napravu za luženje, na pr. bateriju kotlova ili autoklavi (1, 2, 3, 4) i pregrevača (17) koji je vezan sa ovom baterijom.

15. Naprava po zahtevu 14 naznačena time, što ima sud (15) za prikupljanje, koji je postavljen između naprave za luženje i pregrevača, sa kojima je vezan.

16. Naprava po zahtevu 14 ili 15 naznačena time, što ima napravu (19) za destilisanje, koja je postavljena iza pregrevača i koja je sa ovim vezana.

17. Naprava po zahtevu 14, 15 ili 16 naznačena time, što ima napravu (20) za hlađenje, koja je postavljena iza pregrevača i koja je sa ovim vezana.

18. Naprava po zahtevu 17 naznačena time, što je naprava za hlađenje tako postavljena u kolonskom aparatu, podesno u njegovoj retorti, da tečnost, koja u kolonskom aparatu struji na niže, može biti upotrebljena kao tečnost za hlađenje.

19. Naprava po zahtevu 16—18 naznačena time, što ima napravu (23) za filtriranje, centrifugisanje ili tome sl., koja je postavljena iza destilacione naprave i koja je sa njom vezana.

20. Naprava po zahtevu 16—19 naznačena time, što ima napravu za filtriranje, centrifugisanje ili tome sl., koja je postavljena između pregrevača i aparata za destilisanje i koja je sa ovim vezana.

21. Naprava po zahtevu 14—20 naznačena time, što ima uređaj za povratno vođenje rastvornog sretstva, koje je oslobođeno od furfurola, ka napravi za luženje.



