

# KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12(5)

IZDAN 1. OKTOBRA 1923.

## PATENTNI SPIS BR. 1357.

**Profesor D-r Alexander Classen, Aachen.**

Postupak za dobijanje furfurola pored glikoze iz supstancija koje sadrže celulozu.

Prijava od 30. septembra 1921.

Važi od 1. januara 1923.

Pravo prvenstva od 1. januara 1919. (Nemačka.)

Poznato je, da se drvo i druge celulozne materije zagrevanjem sa nekom kiselinom, pod povoljnim parnim pritiskom, mogu pretvoriti u šećer (glikozu) i iz njega, pomoću vrenja, dobiti alkohol (etil-alkohol). Kao zgodne kiseline predlagane su naročito sumporna, hlorovodonična i sumporasta kiselina. Dalje je već bilo predlagano da se, pri pretvaranju drveta u šećer, u mesto jedne kiseline upotrebljuje smeša više kiselina. Ali o sastavu ovakvih smeša ili nisu bili dati nikakvi podatci ili su bile predlagane takve smeše, koje nisu imale nikakvog tehničkog preimущества nad radom sa jednom kiselinom već su izazivale, s vremena na vreme, nezgode. Svi do sada poznati postupci imaju tu nezgodu, što se dobijaju samo relativno mali randmani u šećeru i majše dobivene na taj način teško previru. Još do sada nije bio poznat nikakav postupak, koji bi sem glikoze davao i znatne količine furfurola pored metil-alkohola.

Sad je bilo nađeno, da se mogu postignuti rezultati koji iznenaduju na taj način, ako se pretvaranje celuloznog materijala preduzme hlorovodoničnom kiselinom ili sumpornom kiselinom (kiseline koje zluže pretvaranju) tako odmereno da se, pored kiseline koja služi pretvaranju i koja mora biti prisutna u količini potrebnoj za pretvaranje, dodaju još jedna ili više kiselina koje će se smatrati kao katalizatori. Prema tome, u porednju sa kiselinom koja služi pretvaranju,

će biti prisutne samo srazmerno malim količinama. Kao kiselina koja služi pretvaranju može se upotrebiti hlorovodonična kiselina, a kao dodate kiseline koje dejstvuju katalitički, mogu se upotrebiti sumporna, sumporasta ili fluorovodonična kiselina, ili takode nekoliko njih. Ako se, kao kiselina koja služi pretvaranju, upotrebi sumporna kiselina, to dolaze u obzir, kao kiseline za dodavanje hlorovodonična kiselina, sumporasta kiselina ili druge neorganske kiseline. Nađeno je da se sumporasta kiselina ne može upotrebiti kao kiselina za pretvaranje već samo kao kiselina za dodavanje koja dejstvuje katalitički. Tako isto mogu se i organske kiseline promeniti sa uspehom kao kiseline dodavanja, koje dejstvuju katalitički. U mesto kiselina za dodavanje dolaze u obzir i soli koje reagiraju kiselo, na pr. bisulfati i bisulfiti. Dalje mogu se za dodavanje upotrebiti i soli koje se ili raspadaju pod dejstvom viška prisutne kiseline ili koje se, pod datim uslovima, hidrolitički razlažu, kao što je to na pr. slučaj sa hloridima magnezijumovim, kalcijumovim, aluminijevim, cinkovim i manganovim.

Pri radu, po datom propisu, dobijaju se znatno viši randmani u šećeru koji može da previre, nego što se dobijaju po poznatim postupcima; u isto vreme postiže se i ta važna korist u fabričkom pogledu što dobiveni rastvori šećera mogu odlično previrati. Poznata je već do duše, kao što je to u



početku napomenuto, upotreba u mestu jedne kiseline, smeša različitih kiselina. Ali kod datog pronalaska ne radi se o zameni jedne kiseline smešom dveju ili triju kiselina, šta više, iskustvo ovog pronalaska sastoji se baš u tome, što kiselina sposobna za pretvaranje, naimе hlorovodonična ili sumporna kiselina, mora takode bezuslovno biti prisutna u količini potrebnoj za pretvaranje i što, pored nje moraju biti prisutni još i dodatni katalizatori i to, prema pronalasku, u obliku kiselina.

Dalje je bilo nađeno, da je za uspeh postupka, odnos između količine tečnosti (kiselina, voda) i upotrebijene količine drveta glavna stvar. Naročito se mora izbegavati da se ne odmeri suviše mala količina tečnosti, jer se na taj način stvaraju tela nesposobna za vrenje na račun vrsti šećera, sposobnih za vrenje. Ako se upotrebi na pr. hlorovodonična kiselina kao kiselina za pretvaranje, onda količina vode koja se ima dodati treba da leži između količine upotrebijenog drveta i, od prilike, polovine ove količine. Samo se po sebi razume da se pri odmeravanju količine tečnosti ima voditi računa i o odgovarajućoj količini vode u drvetu.

Osobito koristan i naročito za spravljanje furfurola povoljan oblik izvršenja pronalaska sastoji se u tome što se drvo, na pr. strugotine ili druga tela koja sadrže pentozane ili pentoze, pretvara pomoću hlorovodonične ili sumporne kiseline tako odmereno, da se dodaju najmanje dve kiseline koje dejstvuju katalitički i to tako, da jedna od poslednjih, u odnosu na drugu, bude prisutna u višku. Kao kiselina za dodavanje upotrebljuje se u ovom slučaju s uspehom sumporna ili sumporasta kiselina (kad je upotrebijena hlorovodonična kiselina kao kiselina za pretvaranje) i hlorovodonična i sumporasta kiselina (kad je upotrebijena sumporna kiselina kao kiselina za pretvaranje).

U početku je već bilo pomenuto da se furfurool tako isto dobijao i pri ranije poznatim postupcima pretvaranja drveta i t. sl. u šećer. Pa ipak postaje pri tome, u opšte, daleko ispod 0,5% furfurola u odnosu na osušenu supstancu drveta. Tome na suprot, dobija se pri radu prema datom pronalasku (kad se upotrebe strugotine od jele) 2—3% furfurola pored znatnih količina metil-alkohola usled čega je ceo proces znatno izdašniji. Zna se, do duše, da se furfurool može dobiti u velikim količinama zagrevanjem bukovog drveta sa jakom, na pr. 12%-nom hlorovodoničnom kiselinom. Ali pri tome se ne mogu, kao kod datog pronalaska, isto-

vremeno dobiti i znatne količine šećera sposobnog za vrenje jer se pri zagrevanju sa takvom jakom kiselinom prelazno nagradene vrste šećera koje mogu previrati, pretvaraju u tela koja ne mogu previrati.

Dalji oblik izvođenja pronalaska sastoji se u tome, što se, pored dodatih kiselina koje dejstvuju katalitički, dodaju još i naročita zaštitna tela, naročito metali ili metalni oksidi, na pr. gvožđa-oksidi, hroma-oksidi, oksidi mangana i t. d. Tada se može raditi, a da se ne utiče na randman sa manjim parnim pritiskom nego što je to inače potrebno za postizanje dobrih randmana u šećeru.

Najzad se pokazalo da se koristi mogu postići na taj način, ako se reakciona masa po izvedenom pretvaranju, što brže rashladi, shodno tome na taj način, što se, pošto je gasovita i parna sadržina autoklava udaljena, autoklav evakuise, i li što se vazduh ili drugi kakav pogodan gas uduvava ili propušta kroz njega. Ovim se postiže dvoguba korist jer se povećava randman u šećeru i dobijaju se majše, koje neobično dobro previru. Ovo naknadno preradivanje je direktno potrebno da bi se izbegli gubici u furfuroolu i drugim isparljivim proizvodima.

Praktično izvođenje razvija se u opšte na taj način, što se obrtni bubanj za pritisak napuni strugotinama ili drugim telima koja sadrže celulozu, čemu se doda određena količina tečnosti i sadržina bubnja podvrgne najpre procesu isparavanja kratkim sprovođenjem vodene pare u naponu. Tek pošto se obrazovane pare uklone, uvode se potrebne kiseline. Pri tome bezuslovno treba paziti da se kiselina koja služi pretvaranju, mora dodati u količini dovoljnoj za pretvaranje. U datom slučaju se ova količina izvodi iz prethodnog opita pri kome se vodi samo sa kiselinom za pretvaranje. Izvođenje opita razvija se vrlo prosto jer se pri radu sa dovoljnom količinom kiseline dobija produkt koji se da lako isitičiti, koji više ne pokazuje čvrste sastojke i koji je drvenu strukturu izgubio potpuno dok sa upotrebom nedovoljnih količina kiseline ostatak sadrži još znatnu količinu drvene strukture. Posle dodavanja kiselina podigne se pritisak vodene pare postepeno na 7—8 atmosfera. Pošto je proces pretvaranja završen, odvede se gasovi u hladnik u kome se furfurool kondenzuje pored ostalih gasovitih produkata. U cilju dobijanja furfurola, koji se još nalazi u drvenom ostatku u ne neznatnim količinama uvode se u sud za pritisak vodena para ili se furfurool isisava,



Gasovi odn. pare, koji sadrže furfurool, do- vode se isto tako, radi dobijanja furfurola, u hladnik. Zatim se čvrsta reakciona masa isprazni iz bubnja i iz nje se pranjem do- bija rastvor šećera, koji može previrati.

Primeri:

1. 1000 kg. strugotina (misli se na suhu supstancu) zagrevaju se na 160—170' sa 880 litara vode, 10 kg. hlorovodonične kise- line potpuno suve (upotrebljena kao 33% hlorovodonična kiselina u odgovarajućoj koli- čini), 1,98 kg. sumporne kiseline oslobo- dene vode, (upotrebljena kao sumporna ki- selina spec. težine 1,04—1,21 u odgovara- jućoj količini) i jednim kilogramom SO<sub>2</sub>. Randman 12 litara alkohola (100%), izraču- nato na 100 kg. suve drvene supstance i 25% furfurola.

2. 1000 kg strugotina (misle se na suhu supstancu) smešaju se sa 800 litara vode i zagrevaju na 160—170' sa 12,4 kg. sum- porne kiseline oslobođene vode (upotreb- ljena u odgovarajućoj količini kao sumporna kiselina spec. tež. 1,04—1,21) i 80 g. SO<sub>2</sub>. Randman 12 litara alkohola (100%) izraču- nato na suhu drvetnu supstancu i 2,2% fur- furola.

Pri radu pod istim uslovima ali s tom razlikom, što se upotrebljuje samo hlorovo- donična kiselina ili sumporna kiselina kao kiseline za pretvaranje, odbacivši dodavanje katalitičkih kiselina, iznosio je randman samo 7 litara alkohola i 0,2 do 0,4 furfurola.

PATENTNI ZAHTEVI:

1. Postupak za pretvaranje u šećer dr- veta i drugih tela koja sadrže celulozu za- grevanjem sa, za pretvaranje, dovoljnom ko- ličinom hlorovodonične ili sumporne kise- line, naznačen time, što se dodaje kao sred-

stvo koje povoljno utiče na reakciju, jedna ili više drugih kiselina, za koje je potrebno da budu prisutne u srazmerno malim koli- činama.

2. Postupak prema patentnom zahtevu 1., naznačen time, što se radi povoljnog uti- canja na stvaranje furfurola dodaju, kao sred- stvo koje povoljno utiče na reakciju, naj- manje dve kiseline, naročito sumporna i sumporasta kiselina (ako je upotrebljena hlorovodonična kiselina kao kiselina za pre- tvaranje) i hlorovodonična i sumporasta ki- selina (ako je upotrebljena sumporna kise- lina kao kiselina za pretvaranje), tako od- mereno da jedna od dodatih kiselina bude, u odnosu na drugu, prisutna i višku.

3. Postupak prema patentnim zahtevima 1 i 2 naznačen time, što se kao sredstvo koje utiče povoljno na reakciju, mogu upo- trebiti, u mesto kiselina ili pored njih kisele soli ili soli, koje se pomoću prisutne kise- line raspadaju, ili soli koje se pod datim uslovima razlažu hidrolitički.

4. Postupak prema patentnim zahtevima 1—3, naznačen time, što se količina tečnosti, u odnosu na količinu drveta, odmeri tako da se spreči stvaranje tela nesposobnih za vrenje na račun šećera koji previre.

5. Postupak prema patentnim zahtevima 1—4, naznačen time, što se pored kiselina ili soli, koje dejstvuju katalitički, dodaju još i zaštitna tela kao metali ili metalni oksidi.

6. Postupak prema patentnim zahtevima 1 do 5, naznačen time, što se, po završenom pretvaranju, gasovi i pare uklone duvanjem, a zatim, još zaostali, gasoviti ili parni sa- stojci u reakcionom produktu udalje pomoću sprovođenja pogodnih para ili gasova pri čemu se, radi dobijanja furfurola i drugih produkata (metil-alkohol), celokupni gasovi i pare podvrgnu procesu kondenzacije.

Histološki proučavanje jedne klijasti ove ribe daje objašniti da njen ardeksaj sija dolazi od kristaloida često jedno- drugih složenih u sred epitelialnih ćelica koje od toga stvaraju unutarne sloj.

Isto je tako za klijasti svih najjih riba, u bolj ili belih; razlika je samo u prosti- ranju svoje površine klijasti.

2. Mshur za pivanje. — Kao i klijasti lako i mshur za pivanje izvesnih riba složen je i srebrnast; to je slučaj srebrna- slog sista koji je već eksponirisan kod haringe, stuka itd.

Do danas klasični postupak za fabrika- ciju osiva se na upotrebi amonijevne vode — 5%. Davašnje iskustvo pokazalo je da ovaj postupak može dati rezultate, drvenastvo sa kristalima slatkovodnih riba, naročije angaha.

Korumnljivo je zavisno da bućanje, kre- tanje u vodi ili gručanje rukom klijasti, slabašijim mshur najni protoplazmičnu ka- žicu; ona se kada zato što je tenka i kri- staloidi su više ili manje razdvojeni, ali ostaju omotani jednom protoplazmičnim omotom koji zamračuje njihov sijaj.



