



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210733

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 307/50

(22) Prihlásené 02 07 80
(21) (PV 4713-80)

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 15 08 83

(75)

Autor vynálezu

ZELNÍK ANDREJ doc. ing. CSc., RENDOŠ FRANTIŠEK prof. ing. CSc.,
BLÁŽEK ANTON prof. ing. DrSc., BRATISLAVA, PAJTÍK JOZEF doc. ing. CSc.,
ZVOLEN, KOŠÍK MARTIN doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby 2-furaldehydu

Vynález rieši problém beztlakovej kontinuálnej výroby 2-furaldehydu pre spracovanie pentóz a oligopentóz z priemyselných roztokov, sulfitových výluhov zo spracovania listnatých drevín, odpadných roztokov pentóz, kukuričných oklaskov, slamy, bagassy a iných podobných surovín, s vytvorením optimálnych podmienok pre tvorbu 2-furaldehydu a maximálneho obmedzenia podmienok jeho rozkladu, tým, že proces se uskutočňuje v reaktore s mechanicky fluidizovanou vrstvou zrnitého materiálu vyhriateho na reakčnú teplotu, na povrch ktorého sa dýzami rozprašuje vodný roztok pentóz a oligopentóz s katalyzátorom. Fluidný stav anorganického triedeného zrnitého materiálu sa vyvoláva mechanicky, vibráciami za súčasného prívodu tepla. Vzniklé pary 2-furaldehydu spolu s vodnými parami sa urýchlene odvádzajú na kondenzáciu a z kondenzátu sa rektifikáciou izoluje výsledný produkt 2-furaldehydu.

Vynález sa týka dvojstupňového kontinuálneho spôsobu výroby 2-furaldehydu z predhydrolyzátov, resp. z parciálnych hydrolyzátov rastlinných materiálov obsahujúcich pentozány, prípadne aj z iných pentózy a oligopentózy obsahujúcich roztokov, ako sú napr. vodné predhydrolyzáty z bukových štiepok, ktoré vznikajú pri výrobe buničiny, sulfitové výluhy zo spracovania listnatých drevín na buničiny, odpadné pentózové roztoky z výroby kryštalických cukrov a iné.

Doterajšie známe spôsoby výroby 2-furaldehydu sú prevážne jednostupňové, u ktorých sa hydrolyza pentozánov a dehydratácia pentóz uskutočňuje v tlakových zariadeniach /pri tlaku 0,7 až 1,8 MPa/ a to za privádzania katalyzátora /väčšinou sú to minerálne kyseliny/, alebo aj bez jeho privádzania, pričom v druhom prípade ako katalyzátor pôsobí v procese uvoľnená kyselina octová a kyselina mravčia. Existujú diskontinuálne a kontinuálne pracujúce zariadenia. Podľa čisl. patentu čísl. 120 136 je známy beztlakový kontinuálny spôsob výroby 2-furaldehydu s využitím fluidnej techniky, podľa ktorého je možné spracovať sypké zrnité suroviny obsahujúce pentozány, ktoré vyhovujú podmienkam pre prevádzanie procesu vo fluidizovanom stave. Do úvahy prichádzajú piliny listnatých drevín a drť kukuričných oklaskov.

Všetky doterajšie spôsoby výroby 2-furaldehydu majú celý rad nevýhod. U tlakových jednostupňových spôsobov sú to napríklad:

- výťažky 2-furaldehydu nedosahujú ani 50 % z teórie počítané na obsah pentozánov,
- tlakové zariadenie je náročné na konštrukčný materiál, vyžaduje špeciálne riešenie dávkovania a vyprázdňovania pevnej suroviny do tlakového zariadenia a je investične náročné,
- nároky na tepelnú energiu sú veľké,
- koncentrácia 2-furaldehydu v kondenzátoch je pomerne nízka a preto na izoláciu 2-furaldehydu z roztokov je treba vynaložiť značné množstvo tepelnej energie,
- lignocelulózový odpad je značne vlhký a jeho využitie nie je uspokojivo riešené.

Beztlakový fluidný spôsob má síce celý rad výhod ako napr. menšie nároky na konštrukčný materiál, nakoľko zariadenie je beztlakové, koncentrácia 2-furaldehydu v kondenzátoch je podstatne vyššia, získa sa suchý lignocelulózový zbytok, ktorého spálením sa získa potrebné teplo pre celý technologický proces a výťažnosť 2-furaldehydu je na úrovni tlakových spôsobov. Aj tento beztlakový spôsob má však určité nevýhody. Môže sa ním spracovať len sypký zrnitý rastlinný materiál, jemný úlet z netriedenej suroviny spolu s kondenzátmi 2-furaldehydu zanáša postupne niektoré časti zariadenia, čo obmedzuje kontinualizáciu výrobného procesu. Z ďalších nedostatkov je to napr. sťažená kondenzácia 2-furaldehydu v prúde inertných fluidných plynov alebo to, že pri dávkovaní zrnitého materiálu do zariadenia sa spolu s ním dostáva aj vzdušný kyslík, ktorý rozkladá 2-furaldehyd, čo znižuje jeho výťažky.

Uvedené nedostatky rieši predmetný vynález, u ktorého v prvom stupni sa známym spôsobom zhydrolyzujú zriedenými minerálnymi kyselinami ľahkohydrolyzovateľné pentozány na zmes mono- a oligosacharidov a tento roztok obsahujúci minerálne kyseliny použité k parciálnej hydrolyze sa podľa podstaty vynálezu v druhom stupni podrobí dehydratácii na 2-furaldehyd, pričom fluidný stav anorganického triedeného zrnitého materiálu sa vyvoláva mechanicky a na jeho povrch vyhriaty na reakčnú teplotu sa dýzami nastrekuje vodný roztok pentóz a oligopentóz s katalyzátorom a kde vzniklé pary 2-furaldehydu spolu s vodnými parami sa urýchlene odvádzajú na kondenzáciu. Zrnitý materiál - nosič sa do fluidného stavu privádza vibráciami. Teplo potrebné pre priebeh reakcií sa do fluidizovanej vrstvy zrnitého nosiča privádza orebrovanými trúbami, tepelnými trubicami alebo inou teplotonosnou plochou.

K dehydratácii sa môžu použiť pentózy a oligopentózy z priemyselných roztokov, ako napr. predhydrolyzát bukových štiepok z výroby buničiny, sulfitové výluhy zo spracovania listnatých drevín, odpadné roztoky pentóz z výroby kryštalickej D-xylóly z listnatých drevín, kukuričných oklaskov, slamy, bagassy a iné, čo je tiež jednou z viacerých výhod predmetu vynálezu.

Pre dehydratáciu pentóz a oligopentóz podľa návrhu sa vytvoria v reakčnom prostredí optimálne podmienky pre tvorbu 2-furaldehydu a maximálne sa obmedzia podmienky jeho rozkladu tým, že sa proces uskutočňuje v reaktore s mechanicky fluidizovanou vrstvou zrnitého anorganického materiálu vyhriateho na reakčnú teplotu, na povrch ktorého sa dýzami rozprášuje vodný roztok pentóz a oligopentóz s katalyzátorom a vzniklé pary 2-furaldehydu, vodné pary a iné produkty termického rozkladu sa urýchlene odvádzajú z reakčného priestoru na kondenzáciu. Týmto spôsobom sa zamedzuje vstupu atmosférického kyslíka do reakčného priestoru, proces prebieha v prostredí vodnej pary a vzniklého kysličníka uhličitého, ktoré zabezpečujú urýchlený odvod pár 2-furaldehydu na kondenzáciu. Vlastná fluidizácia zrnitého anorganického triedeného materiálu - nosiča, sa uskutočňuje mechanicky. Potrebné množstvo tepla sa do fluidizačnej vrstvy môže privádzať orebrovanými trňami alebo tepelnými trubicami, prípadne inou teplonosnou plochou.

P r í k l a d .

V zariadení laboratórneho typu o rozmeroch roštovej plochy 200 x 300 mm a výške stagnujúcej vrstvy 40 mm sa ako nosič použil kremičitý piesok o priemernej zrnitosti 0,5 mm. Fluidizácia vrstvy zrnitého nosiča sa uskutočňovala elektrodynamickým vibrátorom umiestneným na spodnej stene aparátu. Aparát bol uchytený na podstavec pomocou pryžových amortizérov. Prívod tepla do vrstvy zrnitého materiálu sa uskutočnil elektrickými vykurovacími telesami. Za súčasnej vibrácie a prívodu tepla sa nosič vyhriat na teplotu 220 °C. Roztok pentozánov - predhydrolyzát, ktorý sa získal parciálnou hydrolyzou bukových pilín 1% kyselinou sírovou bez jej neutralizácie zahustený na obsah sušiny 50 % organickej hmoty sa pomocou rozprašovacej trysky nastrekoval na povrch predhriateho nosiča. Vzniklá zmes pár sa odvádzala na rýchlu kondenzáciu. Z kondenzátu sa izoloval 2-furaldehyd na rektifikačnej kolonke. Množstvo získaného surového 2-furaldehydu bolo 26 % v prepočte na sušinu po odčítaní podielu kyseliny sírovej.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby 2-furaldehydu dvojstupňovým beztlakovým kontinuálnym postupom pri atmosférickom tlaku za použitia katalyzátora pri teplotách 160 až 240 °C v reaktore s fluidizovanou vrstvou zrnitého materiálu, kde v prvom stupni sa zhydrolyzujú zriedenými minerálnymi kyselinami ľahkohydrolyzovateľné pentozány na zmes mono- a oligosacharidov vyznačujúci sa tým, že vzniklý roztok obsahujúci minerálne kyseliny použité k parciálnej hydrolyze sa v druhom stupni podrobí dehydratácii na 2-furaldehyd, kde fluidný stav anorganického triedeného zrnitého materiálu sa vyvoláva mechanicky vibráciami za súčasného prívodu tepla a na jeho povrch vyhriaty na reakčnú teplotu sa dýzami nastrekuje vodný roztok pentóz a oligopentóz s katalyzátorom, pričom vzniklé pary 2-furaldehydu spolu s vodnými parami sa urýchlene odvádzajú na kondenzáciu a z kondenzátu sa rektifikáciou izoluje konečný produkt 2-furaldehyd.