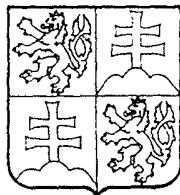


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

271 533

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵

C 07 D 307/50

(21) PV 522-88.V

(22) Prihlásené 28 01 88

(40) Zverejnené 14 03 90

(45) Vydané 02 09 91

(75) Autor vynálezu PAJTIK JOZEF doc. ing. CSc.,
LADOMERSKÝ JURAJ prom. chem. CSc., ZVOLEN

(54) Spôsob výroby 2-furaldehydu a buničiny z lignín-
celulózových surovín

(57) Riešenie sa týka spracovania lignín-
celulózových surovín s vyšším obsahom
pentózanov ako sú napríklad viaceré list-
naté dreviny najmä buk, buková kôra a
poľnohospodárske odpady ako sú kukurič-
né oklaaky a palice, slama, odpady z pre-
rezávky ovocných stromov a viniča. Podsta-
tou riešenia je, že v prvom stupni sa na
lignín-celulózovú surovinu s obsahom 10
až 60 %hmot. vody pôsobí kyselinou tri-
hydrogénfosforečnou v množstve 1 až
10 %hmot. vzťahnuté na hmotnosť sušiny
suroviny pri teplote 135 až 175 °C počas
40 až 90 min a v druhom stupni sa lignín-
celulózový zvyšok delignifikuje za atmosfé-
rického tlaku zriedenou kyselinou s oxi-
dačnými účinkami ako je kyselina dusičná
alebo peroctová o koncentrácii 1 až 10
%hmot. pri teplote od 60 °C do teploty va-
ru roztoku počas 30 až 120 min a neutra-
lizuje sa vodným roztokom hydroxidu dra-
selného alebo hydroxidu amónneho a kon-
centracii 1 až 10 %hmot.

Pri výrobe 2-furaldehydu z lignín-celulózových surovín sa najčastejšie využíva katalytický účinok kyseliny sírovej. V AO 225851 je chránený postup úpravy uvedených surovín 1,5 až 3 % H_2SO_4 pri teplote varu, resp. 0,75 až 1 % H_2SO_4 pri teplote do 135 °C. Touto úpravou sa získal najprv hydrolyzáť, vhodný na výrobu 2-furaldehydu a pomerne málo degradované parciálne hydrolyzované drevo, z ktorého po delignifikácii a neutralizácii sa získala buničina. V AO 235710 je chránený postup výroby vláknitej hmoty z takto hydrolyzovaného dreva, vhodnej dokonca pre výrobu vláknitých dosiek. V patente ZSSR 151 683 sa navrhuje postup výroby 2-furaldehydu po nanosení koncentrovanej kyseliny sírovej na povrch suroviny a následnom prefukovaní vodnou parou v autokláve pri teplotách 130 až 130 °C. Uvádza sa, že tieto podmienky výroby zachovávajú neporušenú celulózu v lignín-celulózovom zvyšku. V AO 229440 sa pre uvedené účely a najmä z hľadiska čo najnižšej degradácie lignín-celulózového zvyšku navrhujú šetrnejšie postupy s kyselinou trihydrogénfosforečnou. Týmto postupom sa vyrobí najprv hydrolyzáť a potom oddelene sa spracuje hydrolyzáť a lignín-celulózový zvyšok.

Uvedené nevýhody postupov výroby 2-furaldehydu a buničín z lignínancelulózových surovín sú odstránené u spôsobu podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že v prvom stupni sa na lignínancelulózovú surovinu s obsahom 10 až 60 % hmot. vody pôsobí kyselinou trihydrogénfosforečnou v množstve 1 až 10 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť suroviny pri teplote 135 až 175 °C počas 40 až 90 min a v druhom stupni sa lignínancelulózový zvyšok delignifikuje za atmosférického tlaku zriedenou kyselinou s oxidačnými účinkami ako je kyselina dusičná alebo peroctová o koncentrácii 1 až 10 % hmot. pri teplote od 60 °C do teploty varu roztoku počas 30 až 120 min a neutralizuje sa vodným roztokom hydroxidu draselného alebo hydroxidu amónneho o koncentrácii 1 až 10 % hmot. Lignínancelulózové suroviny s vyšším obsahom pentózanov sú napr. bukové drevo, buková kôra, lesné štiepky z listnatého dreva alebo vytriedený odpad z lesných či technologických štiepok, kukuričné oklasky a palice, prípadne slama. Na tieto sa v prvom stupni rovnomerne nastrieka kyselina trihydrogénfosforečná v množstve 1 až 10 % hmot. kyselina na sušinu lignínancelulózy o koncentrácii 15 až 40 % hmot. a následne v autokláve sa prefukuje vodnou parou o teplote 135 až 175 °C, najvhodnejšie 145 až 160 °C počas 40 až 90 min v závislosti od použitého systému. Pre kontinuálnu výrobu sú vhodnejšie intenzívnejšie podmienky za kratšie časy, pre diskontinuálne naopak. Zvyšková lignínancelulóza sa vyprázdni z autoklávu pod zvýšeným tlakom, čím dôjde k jej dezintegrácii, výhodne sú rozmery 0,5 až 3 mm a v tejto forme sa delignifikuje na buničinu pre chemické alebo krmovinárske účely. Postačuje delignifikácia pri atmosférickom tlaku zriedenými oxidačnými kyselinami ako kyselina dusičná alebo kyselina peroctová v koncentraciách 1 až 10 % pri teplotách od 60 °C do teploty varu roztoku v čase 30 až 120 min. Optimálne podmienky delignifikácie treba voliť v závislosti hlavne od východzej suroviny, stupňa degradácie, stupňa dezintegrácie a vlhkosti zvyškovej lignínancelulózy, ako aj účelu použitia buničiny. Po oxidačnom stupni sa zoxidované zložky, najmä lignín, rozpustia a odstránia pomocou zriedených roztokov alkálií. Získaný výluh sa môže aplikovať v poľnohospodárstve ako hnojivo.

Výhodou navrhovaného postupu oproti doterajším postupom je, že pri zrovnateľných výťažkoch 2-furaldehydu je zvyšková ligníncelulóza menej degradovaná. Ďalšou výhodou je ľahšia delignifikácia ligníncelulóзовého zvyšku v dôsledku zníženia podielu silne degradovaných až zuhoľnatých podielov, ako aj vyššie výťažky buničiny s lepšími vlastnosťami - PPS 200 až 500. Takto vyrobená buničina je vhodná na chemické spracovanie a skrmovanie. Podstatne sa zníži korozivnosť zariadenia pre výrobu 2-furaldehydu a získa sa vhodný vedľajší produkt - hnojivo.

Predmet vynálezu je ilustrovaný na 7 príkladoch prevedenia, bez toho aby sa iba na tieto vzťahoval.

Príklad 1

Na 32,2 kg vlhkých bukových štiepok /čo predstavovalo 20 kg sušiny/ odobraných z jedného závodu na výrobu drevovláknitých dosiek sa nanieslo 940 g 85 % H_3PO_4 , t.j. 4 % kyseliny na sušinu dreva. Potom sa štiepky vsypali do prehriateho vertikálneho autoklávu o priemere 35 cm a výške 130 cm. Autokláv bol vybavený miešadlom, prívodom pary cez regulačný ventil v spodnej časti autoklávu, ako aj odvodom pre prípadný kondenzát, ďalej odvodom pár cez ihlový výpustný ventil na vrchu autoklávu a napojením na výkonný lamelový chladič cez filter. V autokláve sú zabudované snímače teploty a tlaku. Do autoklávu sa vpúšťala nasýtená vodná para o teplote $165 \pm 5^\circ C$ z vlastného vyvíjača pary s manuálnou reguláciou teploty. Po dosiahnutí tlaku nasýtenej vodnej pary v autokláve cca 5 min sme otvorili výpustný ventil a zachytávali skondenzované pary. Odber bol regulovaný na rýchlosť $4 \pm 0,5$ l za 10 min; pričom v každej odobratej frakcii sme stanovili koncentráciu 2-furaldehydu spektrofotometricky v UV oblasti a organických kyselín titračne na fenolftaleín. Celková doba odberu bola 90 min. Po tomto čase sme uzavreli prívod vodnej pary. Pri poklese tlaku v autokláve na atmosférický za cca 5 min sa ešte zachytili odplyny a taktiež analyzovali. Po čiastočnom ochladení autoklávu za pol hodiny sme vybrali zvyškovú ligníncelulózu. Dosiahli sme tieto výsledky v prepočte na suchú hmotnosť suroviny:

Výťažok 2-furaldehydu	7,93 %
Výťažok organických kyselín /v prepočte na kyselinu octovú/	3,56 %
Úbytok na hmotnosti dreva /približne/	21,80 %
Obsah pentózanov vo zvyškovej ligníncelulóze	4,90 %

Príklad 2

Pre porovnanie degradačných účinkov jednotlivých katalyzátorov sa rovnakým postupom ako v príklade 1 odskúšal účinok H_2SO_4 . Na rovnaké množstvo bukových štiepok sme naniesli 714 g 70 % H_2SO_4 , t.j. 2,5 % kyseliny na sušinu dreva. Teplota bola znížená na $155 \pm 5^\circ C$.

Výťažok 2-furaldehydu	6,98 %
Výťažok organic. kyselín /ako kys. octová/	4,72 %
Úbytok na hmotnosti dreva	25,20 %
Obsah pentózanov vo zvyškovej ligníncelulóze	4,93 %

Príklad 3

Buková kôra s cca 17 % podielom dreva sa voľne presušila a pomlela na frakciu prevažne 1 až 7 mm. Na 21,7 kg vzduchosuchojej kôry /20 kg sušiny/ sa nanieslo 6,7 kg 15 % H_3PO_4 , t.j. 5 % kyseliny na sušinu kôry. Teplota reakcie $170 \pm ^\circ C$. Rovnaký postup ako v príklade 1.

Výťažok 2-furaldehydu	4,55 %
Výťažok organických kyselín /ako kys. octová/	1,73 %
Úbytok na hmotnosti kôry	26,8 %
Obsah pentózanov vo zvyškovej ligníncelulóze	1,13 %

Príklad 4

Na 16,5 kg vzduchosuchoj kukuričnej drte /pomleté kukuričné oklasky na kladivovom mlyne MK 1 na rozmer častíc prevážne od 2 do 10 mm/ o sušine 91 %, t.j. 15 kg absolútne suchej hmotnosti sa nanieslo 2,2 l vody po 3 hodinách 0,706 kg 85 % H_3PO_4 , t.j. 4 % kyseliny na sušinu drte. Potom ako v príklade 1 pri teplote 160 až 165 °C sme získali tieto výsledky:

Výťažok 2-furaldehydu	10,60 %
Výťažok organických kyselín	3,87 %
Úbytok na hmotnosti kukurice	23,70 %
Obsah pentózanov vo zvyškovej ligníncelulóze	9,10 %

Za rovnakých podmienok pri porovnávacej skúške s kyselinou sírovou už vznikol pre výrobu buničiny nepoužiteľný zvyšok.

Príklad 5

5 kg pomletej zvyškovej ligníncelulózy z príkladu 3 sa zalialo 200 ml čerstvo pripravenej 9 % kyseliny peroctovej a nechalo pôsobiť pri 90 °C za 1 h. Po prefiltrovaní a premytí horúcou vodou do odstránenia peroxidu vodíka sa získalo takmer 20 % buničiny prepočítané na zvyškovú ligníncelulózu.

Príklad 6

Na 100 g sušiny ligníncelulóзовého zvyšku z príkladu 1, pomletého na frakciu do 5 mm sa pridalo 700 ml 5 % HNO_3 , zohrialo do varu a ponechalo vo vare 1 h. Potom sa roztok zliat a zvyšok premyl 1 l vody. K zvyšku sa pridal 1 % KOH pri hydromodule 1 : 10 a zahrial na teplotu 80 °C. Rozpuštený lignín sa odfiltroval a buničina sa dôkladne premyla vodou do odstránenia lúhu. Získalo sa 46 g sušiny buničiny.

Príklad 7

Postupom podľa príkladu 5 sa z ligníncelulóзовého zvyšku z príkladu 4 získalo 32 % buničiny.

Oxidy dusíka sa po zneutralizovaní zmiešajú s výluhom po kyslej úprave a s výluhmi po alkalickú úprave. Výluhy po prípadnej úprave pH sa použijú v poľnohospodárstve ako hnojivo. Prenývacie vody sa môžu využiť pri príprave roztokov alebo pridávať k výluhom.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

Spôsob výroby 2-furaldehydu a buničiny z ligníncelulóзовých surovín, vyznačujúci sa tým, že v prvom stupni sa na ligníncelulóзовú surovinu s obsahom 10 až 60 % hmot. vody pôsobí kyselinou trihydrogénofosforečnou v množstve 1 až 10 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť sušiny suroviny pri teplote 135 až 175 °C počas 40 až 90 min a v druhom stupni sa ligníncelulóзовý zvyšok delignifikuje za atmosférického tlaku zriedenou kyselinou s oxidačnými účinkami ako je kyselina dusičná alebo peroctová o koncentrácii 1 až 10 % hmot. pri teplote od 60 °C do teploty varu roztoku počas 30 až 120 min a neutralizuje sa vodným roztokom hydroxidu draselného alebo hydroxidu amonného o koncentrácii 1 až 10 % hmot.