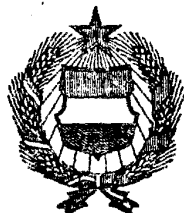


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(11) 185 421

A bejelentés napja: (22) 80. 07. 31.

(21) 1146-81

A bejelentés elsőbbsége:

(33)

FR

(32)

79. 08. 03.

(31)

(79 19935)

A közzététel napja: (41) (42) 84. 02. 28.

Megjelent: (45) 87. 04. 30.

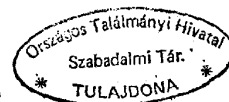
Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₄

C 07 D 307/50;

~~Chemical~~

C 13 K 13/00

C 07 D 307/50



Feltaláló(k): (72)

M. Bernard Pierre Marie Raymond, Ondres, FR

Szabadalmaz: (73)

Bertin and Cie., Plaisir FR

(54)

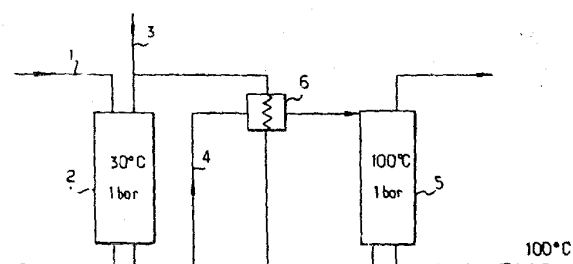
ELJÁRÁS ÉS BERENDEZÉS FURFUROL ELŐÁLLÍTÁSÁRA NÖVÉNYI ANYAGOKBÓL

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás furfurol előállítására pentozánokat tartalmazó növényi anyagokból, utóbbiak tömény erős sav jelenlétében végzett hidrolízise és ezt követő dehidratálása útján.

A találmány szerinti eljárást két lépésben valósítják meg, és a reakció első lépésében a növényi anyagokban levő pentozánok hidrolízisét 5-6 n sósav jelenlétében és 20 s%-os azeotropos koncentrációjú sósav jelenlétében folytatják le 1-2 óra alatt olyan módon, hogy a szilárd fázist és a folyadékot atmoszferikus nyomáson és 20-70 °C hőmérsékleten ellenáramban keringtetik, és a sósavat a növényi anyagokra vonatkoztatva 5-15 s% mennyiségben használják, az eljárás második lépésében a kapott, legalább 90 s%-os pentóz-oldatot adott esetben habzágátló hozzáadása után egy különálló reakcióterben 1-2 bár nyomáson és legfeljebb 110 °C hőmérsékleten gőzzel kezelik 20 s%-os (azeotrop koncentrációjú) sósav oldatban, miközben a pentóz-oldatot és a gőzt ellenáramban keringtetik, és adott esetben a gőzt az első lépésből származó növényi maradékok elégetésével és elgázosításával vagy a bevezetett pentóz-oldat egy részének elgőzölögtetésével kapott hővel fejlesztik, és a kezelendő pentóz-oldatot a reaktor tetején vezetik be és gravitációs úton vezetik át a reaktoron, míg a gőzt a reaktor aljáról ellenáramban vezetik be, és a reaktor fejrésszében képződött furfurolt dekantálás után savtól mentes, legalább 90 s%-os réteggé alakítják, amelyet adott esetben tisztítási műveletnek vetnek alá, és a

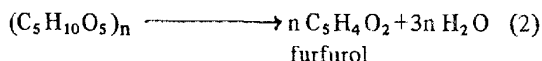
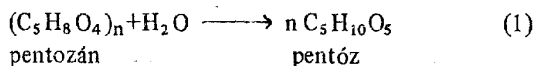
reaktor fenéktermékeként kapott tömény só hidrolízis lépésben való újbóli felhasználáshoz rejtik, és adott esetben koncentrációját desztilláció azeotrop értékre állítják be.



A találmány tárgya új eljárás furfurool előállítására növényi anyagokból. A találmány továbbá az eljárás megvalósítására alkalmas berendezésre vonatkozik.

Az (1) képletű furfuroolt az iparban igen széles körben alkalmazzák például szintetikus textilrostok, műanyagok, műgyanták és hasonló termékek előállítására.

A furfuroolt pentozán-tartalmú növényi anyagokból, így kukoricacsutkákból, zab-, rizs- vagy gyapotpelyvből stb. állítják elő úgy, hogy a pentozánokat hidrolízissel pentózokká alakítják, majd a kapott pentózokból vízelvonással furfuroolt képeznek. A lezajló reakciókat az (1) és (2) reakcióegyenlet szemlélteti.



Az 1 735 084 sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás szerint a pentozán-tartalmú növényi anyagokból úgy állítanak elő furfuroolt, hogy a növényi anyagokat nem illékony, híg savval megnedvesített állapotban viszonylag nagy (4,2 kg/cm² körüli) nyomáson gőzzel kezelik. A növényi anyagokra felvitt sav az (1) és (2) reakcióegyenlet szerinti bomlási folyamatban katalizátorként hat. A nyomás alatt végzett gőzkezelés során a pentozánok bomlásával egyidőben a bomlástermékként képződő furfurool is kidesztillál az elegyből. Ezzel az eljárással azonban a furfurool csak igen kis hozammal állítható elő, így az eljárás gazdaságossági okokból kevésbé alkalmas a furfurool nagyipari előállítására.

Az 1 181 953 sz. francia szabadalmi leírásban ismertetett, javított eljárás szerint a növényi anyagokat lényegében két lépésben vetik alá gőzkezelésnek. Az ott ismertetett eljárás során a nyersanyagot először közel atmoszferikus nyomáson kezelik gőzzel, majd a második lépésben a gőzkezelést 2,8 kg/cm² nyomáson kezdik és 7 kg/cm² nyomáson fejezik be. Katalitikus hatású nem illékony savként például kénsavat, foszforsavat vagy alkánszulfonsavakat alkalmaznak; a savat a második kezelési lépésben és az előkezelési lépésben egyaránt hozzáadhatják a növényi anyagokhoz. Az eljárásban körülbelül 270 °C-ra túlhevített, 10,5 kg/cm² nyomású gőzt használnak fel, és a furfuroolt az elméleti mennyiség 68 %-ának megfelelő (azaz a feldolgozott növényi anyag száraz súlyára vonatkoztatva körülbelül 16 %-os) hozammal kapják. Az eljárás első lépése a második lépésben alkalmazottnál kisebb teherbírású készülékben is végrehajtható, a második lépést azonban a fellépő magas hőmérséklet és nyomás hatásának ellenálló feltáró berendezésben kell végrehajtani. Ennek az eljárásnak számos hátránya van; így például a furfurool hozama még mindig nem megfelelő, az alkalmazott magas hőmérséklet és nagy gőznyomás miatt legalább az eljárás második lépésében speciális, rendszerint igen költséges berendezésre van szükség, továbbá az eljárás robbanásveszélyes.

A pentozánokban dús növényi anyagok savas közegben végzett hidrolízisének alapuló furfurool-gyártás egy további ismert módszere az úgynevezett „agrifurán-eljárás” („Techniques de l'ingénieur — Genie chimique” 4. kötöt, J. 6020—1501. oldal). Az utóbbi eljárásban a hidrolízis során acél reaktorokba 10 bár nyomású gőzt injektálnak. A reaktorokban fejlődő furfurool

tartalmú gőzök 5–6 súly % furfuroolt tartalmaznak; ezért a technikai minőségű, 90 %-os furfurool előállítása érdekében a kondenzált gőzöket viszonylag bonyolult és költséges azeotrop desztillációnak kell alávetni. Az eljárás során a felhasznált nyersanyag száraz súlyára vonatkoztatva 10–13 %-os hozammal kapják a furfuroolt. Az eljárás hátránya tehát egyrészt az, hogy csak nagy nyomáson hajtható végre, következésképpen nyomásálló berendezéseket igényel, továbbá a furfuroolt igen kis hozammal szolgáltatja, és a képződő furfuroolból viszonylag költséges berendezés alkalmazásával, hosszadalmas és bonyolult eljárással lehet eltávolítani a vizet.

A találmány értelmében a gyakorlat követelményeinek jobban megfelelő, pontosabban az ismert eljárásoknál lényegesen gazdaságosabb, új módszert biztosítunk furfurool előállítására.

A találmány szerinti javított eljárásban a furfurool előállításához sem magas hőmérséklet, sem nagy nyomás alkalmazására nincs szükség.

A találmány szerinti eljárás további előnye, hogy lehetővé teszi a furfurool gyártásában katalizátorként felhasznált sav visszanyerését és újbóli felhasználását.

A találmány szerinti eljárással — a fentiekben túlmenően — növelhető a furfurool hozama.

A találmány szerinti eljárás további előnye, hogy a szokásosnál kevésbé költséges berendezésben is végrehajtható, és a berendezéselemeket nem szükséges magas hőmérséklet és nagy nyomás hatásával szemben ellenállóra tervezni.

A találmány tárgya tehát javított eljárás furfurool előállítására pentozánokat tartalmazó növényi anyagokból. A találmány értelmében úgy járunk el, hogy az eljárás első lépésében a növényi anyagokban elvő pentozánokat tömény erős sav jelenlétében atmoszferikus nyomáson, 20–70 °C hőmérsékleten hidrolizáljuk, majd a kapott pentóz-oldatot a második lépésben 1–2 bár nyomáson, 110 °C-on vagy annál alacsonyabb hőmérsékleten, tömény savas közegben gőzzel kezeljük.

A fenti két műveleti lépést előnyösen különálló reaktorokban végezzük.

A találmány szerinti eljárás során kapott furfuroolt ezután megfelelő tisztítási műveleteknek vetjük alá.

A növényi anyagok hidrolíziséhez a találmány szerinti eljárásban erős ásványi savként előnyösen illékony savat, célszerűen 5–6 normál sósavoldatot használunk fel (az azeotropos vizes sósavoldat koncentrációja kb. 20 súly%).

A növényi anyagokat előnyösen 1–2 órán át hidrolizáljuk a tömény erős savval.

Ha a hidrolízist csupán 1–2 óráig végezzük, kizárólag a pentozánok bomlanak le, míg ha a hidrolízist ennél hosszabb ideig folytatjuk, a felhasznált tömény erős sav a növényi anyag cellulóz-komponenseit is megtámadja, és cukrok — elsősorban glükóz — képződéséhez vezet.

Különösen előnyösen járunk el akkor, ha a hidrolízis során a reakció meggyorsítása céljából a reakcióelegyet keverjük.

A találmány értelmében a keverést úgy végezzük, hogy az első lépésben kapott savas pentóz-oldatot visszavezetjük a növényi anyagból és tömény erős savból álló reakcióelegybe.

A találmány szerinti eljárás második lépésében a vízelvonáshoz felhasznált gőzt előnyösen körülbelül 100–110 °C-on vezetjük be.

A találmány értelmében a vízelvonást ellenáramú reaktorban végezzük, azaz a kezelendő pentóz-oldatot és a vízelvonó gőzt ellenáramban vezetjük a reaktorba.

Egy igen előnyös eljárás mód szerint a kezelendő pentóz-oldatot és a vízelvonó gőzt folyamatosan tápláljuk be a vízelvonó reaktorba.

Előnyösen járunk el akkor is, ha a kezelendő pentóz-oldatot a reaktor tetején tápláljuk be és gravitációs úton áramoltatjuk át a reaktoron, míg a gőzt a pentóz-oldattal ellenáramban a reaktor aljáról vezetjük be. Ezzel az intézkedéssel biztosíthatjuk a képződő furfurool gyors és folyamatos extrakcióját, és megakadályozhatjuk a képződő furfurool gyantásodásához vezető mellékreakciókat.

A kezelendő pentóz-oldathoz előnyösen habzsgátló anyagot — célszerűen szilikon-alapú habzsgátlót — adunk.

Egy további előnyös eljárás mód szerint a vízelvonási lépés után a tömény savat dekantálással elkülönítjük, majd ismét visszavezetjük a hidrolízisbe.

Előnyösen járunk el akkor, ha az elkülönített savat a visszavezetés előtt desztilláljuk, és így a savoldat koncentrációját ismét az azeotropos értékre (kb. 20 súly-%-ra) állítjuk be.

Egy további előnyös eljárás változat szerint a növényi anyag hidrolízise során kapott maradékból egyszerű hevítéssel különítjük el a jelenlevő illékony savat, amit újból felhasználhatunk az eljárásban.

A találmány továbbá a fenti eljárás megvalósítására alkalmas furfurool-gyártó berendezésre vonatkozik. A találmány szerinti berendezésnek a növényi anyagot betápláló adagoló szerkezettel ellátott és adagoló csövön keresztül egy tömény erős savat tároló tartályhoz csatlakozó legalább egy első reaktora, továbbá a legalább egy első reaktorból távozó, tömény erős savat tartalmazó pentóz-oldatot szállító belépő csővel, 100–110 °C körüli hőmérsékletű gőzt bevezető eszközzel, a tömény savat elvezető, az első reaktor savbevezető csövébe torkolló alsó nyílással, valamint a furfurool-tartalmú gőzt hűtőbe és dekantálóba vezető felső nyílással ellátott legalább egy második reaktora, és a folyékony furfuroolt a dekantálóból tárolótartályba vezető szállítóeszköze van.

A találmány szerinti berendezés egy előnyös kiviteli alakjánál az első reaktor(ok) a lényegében növényi anyagból és tömény erős savból álló reakcióelegy keverésére alkalmas keverőberendezéssel van(nak) ellátva.

Ebben az esetben a keverőberendezést előnyösen a savas pentóz-oldatot visszavezető berendezéselemek alkotják, amelyek a savas pentóz-oldatot legalább egy első reaktorba visszavezetik.

Az első reaktorokba folyamatosan vagy félig folyamatosan vezethetjük be a növényi anyagot, és ugyanígy távolíthatjuk el a növényi anyag maradékát ismert szerkezetű zsilipnyílásokon keresztül.

A találmány szerinti berendezés egy további előnyös kiviteli alakjánál a második reaktor(ok) töltetet tartalmaz(nak); a töltet a reagensek eloszlásának és érintkezésének javítására szolgál.

Egy előnyös kiviteli alak esetén a második reaktor(ok) fűtőeszközzel, például gőzfűtésű csőhálózattal van(nak) körülvéve a vízelvonó gőz kondenzálódásának minimumra szorítása céljából.

A találmány szerinti berendezés egy előnyös kiviteli alakjánál a hűtő és a dekantáló kivezetésénél összegyűlt

kondenzvizet forralóba vagy hasonló berendezésemben vezetjük, ahol a vizet elpárologtatjuk, majd a fejlődött gőzt legalább egy második reaktor gőzbevezető csövébe vezetjük.

A találmány értelmében forralóként vagy hasonló berendezésként előnyösen termoszfionként működő forralót alkalmazunk.

A találmány szerinti berendezéshez adott esetben a tárolótartályból érkező furfurool tisztítására alkalmas tisztítóberendezés csatlakozhat. A tisztítóberendezésben eltávolítjuk a furfurool víztartalmát, majd a vízmentesített furfuroolt csövön keresztül tárolótartályba vezetjük.

A berendezés egy előnyös kiviteli alakjánál az egy vagy több második reaktorból elvezetett savoldatot az első reaktor(ok)ba visszavezetés előtt desztilláló oszlopba vezetjük, ahol eltávolítjuk a sav fölösleges víztartalmát (pontosabban a reakcióban képződött vizet), és a sav koncentrációját a kezdeti értékre állítjuk vissza.

A találmány szerinti berendezés egy előnyös kiviteli alakjánál az első reaktor(ok) bemeneti nyílásához hűtő-bepároló csatlakozik, ahol a növényi anyag cellulóztartalmából a sav hatására képződő cukrokat — elsősorban glükózt — elválasztjuk a második reaktor(ok)ból elvezetett savtól. A cukrokat a hűtő-bepároló kimeneti nyílásánál vezetjük el, a savat pedig visszavezetjük az első reaktor(ok)ba.

A találmány értelmében a furfuroolt előnyösen a következő műveleti körülmények között állítjuk elő:

Pentozán-tartalmú kiindulási anyagokként különféle növényi hulladékanyagokat, így kukoricacsutkát, rizs-, zab- vagy gyapotpelyvát, egyéb mezőgazdasági hulladékanyagokat, merev szerkezetű növényi anyagokat (például farönköket), továbbá fűrésztelepi hulladékanyagokat (így faköszörületet, forgácsot, fűrészport és falisztet) alkalmazhatunk.

Az eljárásban tömény erős savként előnyösen illékony savat, így 5–6 n sósavoldatot használunk fel.

Az eljárás második lépésében (azaz az első lépésben kapott pentózok dehidratálásához) gőzként 100–110 °C-os, 1–2 bár nyomású vízgőzt használunk fel. Miként a későbbiekben részletesebben ismertetjük, ez az intézkedés számos előnnyel jár.

A találmány szerinti eljárás folyamatábráját az 1. ábrán szemléltetjük.

Az első reaktorba előnyösen 20–70 °C-on, célszerűen 30–60 °C-on vezetjük be a feldolgozandó növényi anyagot és a tömény, erős — célszerűen illékony — savat. A növényi anyagban levő pentozánokat 1–2 órán át hidrolizáljuk. Ha a sav és a növényi anyag érintkezési idejét ennél hosszabbra választjuk, a sav a növényi anyagban levő cellulózt is megtámadja, és a cellulózt cukrokká — elsősorban glükózzá — bontja le. Az első reaktorba történő visszavezetés előtt a cukrokat megfelelő berendezésben elkülönítjük a savtól. Azt tapasztaltuk, hogy a glükózt jó hozammal kapjuk, ha a növényi anyagot átlagosan kb. 8 órán át tartjuk érintkezésben a savval.

A pentozánok hidrolízise révén képződő pentóz-oldatot szükség esetén hőcserélőn vezetjük át, majd a második reaktorba tápláljuk be, míg a hidrolíziskor kapott maradékokat az első reaktor kimeneténél távolítjuk el. A maradékokból hevítéssel távolíthatjuk el az illékony savat; egyidejűleg a növényi anyagok esetleges víztartalmát is eltávolítjuk. Az így kapott maradékot tüzelőanyagként használhatjuk fel például az eljárás

második lépésében szükséges gőz fejlesztésére, vagy növényi fehérje-forrásként hasznosíthatjuk.

Második reaktorként előnyösen töltettel (például kerámia-töltettel) ellátott oszlopot alkalmazunk. A töltet javítja a reaktorba vezetett anyagok eloszlását és érintkezését.

A vízelvonásra szolgáló második reaktor töltetét a kezelt növényi anyagból származó, elsodort szennyezőanyagok esetenként fokozatosan eltörnhetik. Az eltömődés megelőzésére a második reaktorba torkolló beömlő csőbe szűrőt illeszthetünk, amely a pentóz-oldat szűrésére szolgál, azonban úgy is eljárhatunk, hogy a töltött reaktort több — például három — egymással sorba kapcsolt, keverővel ellátott egyedi reaktorrall helyettesítjük.

A tömény savat tartalmazó pentóz-oldatot az első reaktor kimenetétől a második reaktor felső részébe vezetjük, míg a 100–110 °C-os gőzt 1–2 bár nyomáson — előnyösen atmoszferikus nyomáson — vezetjük be a második reaktor aljára. A második reaktorból távozó, furfurolt tartalmazó gőzt a második reaktor felső részéhez csatlakozó hűtőbe vezetjük. A második reaktort elhagyó gőz 30 % furfurolt tartalmaz. Ennek a ténynek jelentős előnye van: annak következtében, hogy a gőzkezelést atmoszferikus nyomáson végezzük, a furfurol-képző reaktort elhagyó gőz nagyobb mennyiségű furfurolt tartalmazhat, mint a 10 bár nagyságrendű nyomáson végzett eljárásban (például az agrifurán-eljárásban) képződő gőz. A nagy — kb. 30 %-os — furfurolt-artalom következtében a furfurolt egyszerű kondenzálással és dekantálással elválaszthatjuk a gőztől, és nincs szükség a bonyolult, külön berendezést igénylő azeotrop desztilláció alkalmazására.

A hűtő és a dekantáló elhagyó kondenzvizet forralóba — előnyösen termoszfionként működő forralóba — vezetjük, ahol a vizet elgőzöltetjük, majd a kapott gőzt visszavezetjük a második reaktor gőzellátását biztosító gőzbevezető csőbe.

A dekantáló kimeneténél 90 %-os furfurolt kapunk, amit szükség esetén a savnyomok eltávolítása érdekében nátrium-karbonáttal és nátrium-hidroxiddal feltöltött semlegesítőn vezetünk keresztül, majd tárolótartályban gyűjtünk össze.

Noha a fentiekben olyan eljárást és berendezést ismertettünk, ahol a pentozánok hidrolíziséhez egyetlen első reaktort, a pentózok dehidratálásához (azaz a furfurol képzéséhez) pedig egyetlen második reaktort használtunk fel, szakember számára nyilvánvaló, hogy a nagyipari berendezések egymással sorba és/vagy párhuzamosan kapcsolt több első reaktort, valamint egymással sorba és/vagy párhuzamosan kapcsolt több második reaktorból álló reaktor-telepet is tartalmazhatnak. A telepet alkotó reaktorokon egymás után, ellenáramban vezetjük keresztül a pentóz-oldatot és a gőzt annak érdekében, hogy javítsuk a reagensek eloszlását és a gőz és az oldat érintkezését, és teljessé tegyük a pentózok furfurolt képződéséhez vezető dehidratálódását.

Egy előnyös megoldás szerint a kapott, technikai minőségű 90 %-os furfurolt a jelenlevő víz eltávolítása érdekében további tisztításnak vethetjük alá. A technikai furfurolt tisztító oszlopban, például tányéros oszlopban csökkentett nyomáson desztilláljuk, majd az elkülönített vízmentes furfurolt tárolótartályba vezetjük, a vízből pedig hűtőben és szeparátorban elválasztjuk a furfurolt nyomati. A víztől elválasztott furfurolt visszavezetjük a

desztilláló oszlopba, a vizet pedig kívánt esetben gőzzé alakítva bevezethetjük a második reaktorhoz csatlakozó gőzbevezető csőbe.

A találmány szerinti eljárás a korábbi, ismert eljárásokkal összehasonlítva számos előnnyel rendelkezik.

Azzal az intézkedéssel, hogy a találmány szerint a reakciókat két különálló reaktorban, közepes hőmérsékleten és lényegében atmoszferikus nyomáson hajtjuk végre, minimumra csökkenthetjük az ismert eljárások vízelvonási szakaszában lezajló mellékreakciókat, nevezetesen a képződő furfurol gyantásodását, a furfurol kondenzációját és a furfurolnak a növényi anyagokban levő oxigén hatására lezajló oxidációját. A mellékreakciók veszélyét nemcsak azzal az intézkedéssel küszöböljük ki, illetve szorítjuk minimumra, hogy az eljárást enyhe hőmérséklet- és nyomás-körülmények között végezzük, hanem azzal is, hogy a pentózokat a kiindulási növényi anyagoktól elválasztva, különálló reakcióidényben dehidratáljuk, a furfurolt pedig képződésének ütemében gőzállapotban folyamatosan eltávolítjuk a folyadékfázisból. Ezzel a furfurol és a folyadékfázis hosszantartó érintkezéséből eredő mellékreakciókat is elkerülhetjük.

Azzal az intézkedéssel, hogy a savas hidrolízis során tömény erős savat használunk fel, növeljük a hidrolízis hozamát és jelentősen csökkenthetjük a reakcióidőt. További előnyt jelent, hogy a vízelvonás során a sav nem távozik el a gőzzel együtt, hanem — adott esetben a cukrok eltávolítása után — visszavezethető a hidrolizáló reaktorba. Ez az előny abból származik, hogy a vízelvonást 100–110 °C-on, azaz a tömény erős sav/víz azeotrop elegy forráspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten végezzük (a víz/sósav azeotrop elegy forráspontja 110 °C), és a savat az azeotropos összetételhez közel eső koncentrációban használjuk fel (20 súly %-os sósav-oldatot alkalmazunk). További előnyök származnak abból, hogy illékony tömény erős savat, például sósavat használunk fel. Az illékony sav felhasználása jelentősen egyszerűsíti a sav elkülönítését, és a hidrolízis során képződő maradékok hasznosítását is lehetővé teszi, mert az illékony sav a kezelt növényi anyagokban esetlegesen még jelenlevő vízzel együtt hevítéssel igen könnyen eltávolítható a szilárd maradékból.

Gazdaságossági szempontokból a találmány szerinti eljárás egyik igen jelentős előnye az, hogy a dehidratáló reaktor(ok)ból elvezetett savat újból visszavezethetjük a folyamatba.

Mínthogy a találmány szerinti eljárás során a zavaró mellékreakciókat csaknem teljes mértékben kiküszöbölhetjük, a furfurolt az eddigieknél lényegesen jobb hozammal kapjuk.

A találmány szerinti eljárás további előnye az eljárás rugalmassága. A savas hidrolízis reakcióidejének megfelelő megválasztásával ugyanis a kapott hidrolizátum összetételét a követelményeknek megfelelően szabályozhatjuk úgy, hogy vagy kizárólag pentózokat alakítunk ki, vagy a pentózokon kívül más hasznosítható termékeket, például cukrokat is előállítunk.

Komoly előnyt jelent az is, hogy a közepes hőmérséklet és a közel atmoszferikus nyomás alkalmazása következtében a reakció a szokásosnál kevésbé költséges berendezésekben is végrehajtható, ugyanis a berendezéselemeket nem szükséges úgy tervezni, hogy magas hőmérséklet és nagy nyomás hatásának ellenálljanak. A találmány szerinti eljárás energiaigénye csupán

töredéke az ismert módszerekének, ami annak tulajdonítható, hogy a műveleteket viszonylag alacsony hőmérsékleten, lényegében atmoszferikus nyomáson végezzük, és a különösen kedvező műveleti körülmények következtében a hővesztéseket is minimumra csökkentjük.

A találmány szerinti eljárás az ismert eljárásoknál lényegesen biztonságosabban hajtható végre, ami mindenekelőtt annak tulajdonítható, hogy a közel atmoszferikus nyomás alkalmazásával kiküszöböljük a robbanásveszélyt.

További előnyt jelent, hogy a találmány szerinti eljárás során a vízelvonás folyamatos üzemből is végrehajtható, így — az ismert eljárásokéval összehasonlítva — jelentősen csökkenthető a furfurol-gyártás időigénye.

Igen jelentős előny az is, hogy a találmány szerinti eljárásban — az ismert módszerekkel ellentétben — nincs szükség azeotrop desztillációra, ami annak tulajdonítható, hogy a vízelvonási lépésben kb. 30 % furfurolt tartalmazó gőzök képződnek.

A következőkben a találmány szerinti eljárást és berendezést rajzok alapján ismertetjük részletesebben.

Az 1. ábra a találmány szerinti eljárás folyamat-ábrája.

A 2. ábrán a találmány szerinti berendezés egyik kiviteli alakját szemléltetjük vázlatosan; az ábrával kapcsolatban egyúttal ez eljárás egyik lehetséges fogantatási módját is ismertetjük.

A 3. ábrán a találmány szerinti berendezés egy további kiviteli alakját szemléltetjük vázlatosan.

A 4. ábrán grafikonokkal szemléltetjük a hőmérséklet hatását a hidrolízis sebességére, míg

az 5. ábrán a furfurol moláris hozamának változását mutatjuk be grafikonok segítségével.

Mind a rajzok, mind pedig a rajzokhoz fűzött magyarázó szövegrészek a találmány szerinti eljárás és berendezés kiviteli példáinak tekintendők anélkül, hogy oltalmi igényünket e kiviteli példákra korlátoznánk.

Az 1. ábrán a találmány szerinti eljárás folyamat-ábráját mutatjuk be. A feldolgozandó növényi anyagot megfelelő 1 adagolószerkezettel az első 2 reaktorba adagoljuk; ugyanebbe a reaktorba a 3 csövön keresztül tömény erős savat is vezetünk. A tömény erős savat (előnyösen 5,5 normál, azaz 20 %-os sósavoldatot) 20–70 °C-on, előnyösen 30–60 °C-on vezetjük a 2 reaktorba. A 2 reaktorban a hidrolízist atmoszferikus nyomáson hajtjuk végre.

A növényi anyagokban levő pentozánok a savas kezelés hatására hidrolízist szenvednek. Az így kapott pentóz-oldatot a 4 csövön — adott esetben a 6 hőcserélőn keresztül — a második 5 reaktorba vezetjük. A tömény erős savat tartalmazó pentóz-oldatot az 5 reaktor felső részén vezetjük be, míg a 100–110 °C-os gőzt alulról juttatjuk az 5 reaktorba, így a kezelendő pentóz-oldat és a 100–110 °C-os gőz ellenáramban érintkezik egymással. A pentózok dehidratációja lényegében atmoszferikus nyomáson, a bevezetett gőz hőmérsékletén (azaz 100–110 °C-on) megy végbe.

A furfurolt furfurol-tartalmú gőz formájában vezetjük el az 5 reaktorból, előnyösen az 5 reaktor felső részén. A furfurol-tartalmú gőzt hűtőbe vezetjük, a folyadékfázist alkotó savat pedig az 5 reaktor alján távolítjuk el, majd szükség esetén a 6 hőcserélőben lehűtve visszavezetjük a hidrolizáló 2 reaktorba.

A növényi anyag hidrolízisének lezajlása után kapott

növényi maradékokat eltávolítjuk a 2 reaktorból, majd a jelenlevő sav maradékainak eltávolítása és az utólagos hasznosítás biztosítása céljából hőkezelésnek vetjük alá.

A 2. ábrán példaként bemutatott furfurol-gyártó berendezés az 1. ábrán feltüntetett folyamatábrának megfelelően üzemel. A berendezés három fő egységet tartalmaz; ezek a következők:

— hidrolizáló egység, ahol a pentozánok pentózokká alakulnak,

— vízelvonó egység, ahol a pentózokból furfurol képződik, és

— tisztító egység, ahol a második lépésben kapott, technikai minőségű furfurolból vízmentes furfurolt állítunk elő.

A hidrolizáló egység két 10 reaktort tartalmaz; mindkét reaktorba megfelelő adagolószerkezettel, például 11 szállítószalaggal bevezetjük a feldolgozandó növényi anyagot. A 11 szállítószalagra megfelelő szerkezet, például 12 emelőszállító adagolja a növényi anyagot a 13 tárolóból. A növényi anyagot előnyösen gravitációs úton töltjük be a 10 reaktorokba.

A tömény erős savat a 14 tárolótartályból a 15 csövön keresztül 20–70 °C-on, előnyösen 30–60 °C-on vezetjük be a 10 reaktorokba. A 10 reaktorokban atmoszferikus nyomáson és közepes hőmérsékleten (előnyösen 20–70 °C-on, célszerűen 30–60 °C-on) zajlik le a növényi anyagokban levő pentozánok savas hidrolízise.

Mint ahogy a hidrolízishez tömény erős savat használunk fel, a reakció rendkívül hatékony és gyors: a hidrolízis átlagban mindössze 1–2 órát igényel. Abban az esetben azonban, ha a furfurol mellett a növényi anyagokban levő cellulóz feltárása révén cukrokat is elő kívánunk állítani, növelhetjük a beadagolt anyagok tartózkodási idejét a 10 reaktorokban. Ha a növényi anyagot körülbelül 8 órán át tartjuk érintkezésben a savval, a cellulóz lebomlása révén glükóz is képződik, amit a későbbiekben ismertetendő módon különítünk el. A hidrolízis időigényét a feldolgozandó növényi anyag típusa is befolyásolja: ha merev szerkezetű növényi anyagokat, például farönköket dolgozunk fel, a hidrolízis hosszabb időt vesz igénybe.

A 10 reaktorok kimeneteinél távolítjuk el egyrészt a hidrolízis során kapott növényi maradékot (amit a 16 csövön vezetünk el), másrészt pedig a tömény erős savat tartalmazó pentóz-oldatot. Ha a reakció során nemcsak a pentozánokat hidrolizáljuk, hanem a cellulóz lebontásával cukrokat — elsősorban glükózt — is állítunk elő, a cukrokat elválasztó berendezésben el kell különítenünk a savtól. Az elválasztó berendezés előnyösen a 42 vezetékbe iktatott 32 bepároló-hűtő lehet, amelynek 33 kimeneténél a cukrokat — elsősorban a glükózt — különítjük el, míg a savat a 34 csövön keresztül a 10 reaktorokat savval ellátó 15 csőbe vezetjük vissza.

A 10 reaktorokban lezajló hidrolízis meggyorsítása céljából a növényi anyagból és savból álló reakcióelegyet keverhetjük. A keverést előnyösen a reakció során képződő savas pentóz-oldat visszavezetésével biztosíthatjuk. A savas pentóz-oldat egy részét vagy teljes mennyiségét a 46 szivattyún és a 47 csövön keresztül visszajuttathatjuk a 10 reaktorokba.

A tömény erős savat tartalmazó pentóz-oldat hőmérsékletét szükség esetén a 43 hőcserélőn átvezetve a kívánt értékre állítjuk be, majd az oldatot a 17 csövön keresztül a 18, 19 és 20 oszlop sorbakapcsolásával

kialakított reaktor-telepbe vezetjük. Az oszlopok 21 töltetét (például kerámia-töltet) tartalmaznak.

A 22 csövön keresztül 100–110 °C-os gőzt bocsátunk át a 18, 19 és 20 oszlopból kialakított reaktor-telepen. A pentóz-oldatot rendre a 17, 23 és 24 csövön keresztül vezetjük be a 18, 19 és 20 oszlop felső részén, a 100–110 °C-os gőzt pedig atmoszferikus nyomáson a 20 oszlop alján vezetjük be. A bevezetett gőz ellenáramban érintkezik a pentóz-oldattal; ekkor a pentózból vízelvonás révén furfurool képződik. A képződött furfurool a gőz az oszlopokon való áthaladás során magával sodorja (a gőz a 25 csövön lép be a 19 oszlopba, majd a 19 oszlopból a 26 csövön keresztül a 18 oszlopba jut), és a 18 oszlophoz kapcsolódó 27 csövön keresztül hagyja el a dehidratáló reaktorokat. A reaktorokból távozó gőz 30 % furfurool-tartalmaz. Ez a nagy furfurool-tartalom annak tulajdonítható, hogy a kezelést atmoszferikus nyomáson végezzük; ekkor a gőzök az ismert, rendszerint kb. 10 bár nyomáson üzemelő berendezésben vezetett gőz által megköthető, legföljebb 5–6 %-nál nagyobb mennyiségű furfurool vehetnek fel. A nagy furfurool-tartalom miatt a gőzöket – az ismert mód-szerekkel ellentétben – a furfurool elkülönítése céljából nem kell azeotrop desztillációnak alávetni, hanem a folyékony furfurool egyszerűen elkülöníthetjük úgy, hogy a gőzöket 28 hűtőn, majd 29 dekantálón bocsátjuk át. A 29 dekantálóban elkülönített folyékony furfurool – szükség esetén semlegesítés után – a 30 tárolótartályba vezetjük, míg a kondenzvizet a 29 dekantálóból a 31 forralóba juttatjuk. Itt a vizet elgőzöltetjük, majd a gőzt a 20 oszlop 100–110 °C-os gőzzel ellátó 22 csőbe vezetjük. A sósavat a 20 oszlop alján vezetjük el, ahonnan a 42 csövön keresztül visszajuttatjuk a 10 reaktorokat savval ellátó 15 csőbe. A sósavat visszavezetés előtt a 43 hőcserélőben 20–70 °C-ra, előnyösen 30–60 °C-ra hűtjük, és adott esetben a korábbiakban ismertetett módon a 32 bepároló-hűtőben eltávolítjuk a savból a cukrokat.

A 30 tárolótartályban technikai minőségű, 90 %-os furfurool gyűjtünk össze. Vízmentes furfurool előállítása céljából ebből a termékből el kell távolítanunk a szennyezésként jelenlevő vizet. A tisztítást úgy végezzük, hogy a 90 %-os, technikai minőségű furfurool önmagában ismert kialakítású tisztítóberendezésen, például tányéros 36 desztilláló oszlopon vezetjük keresztül. A furfurool a 35 csövön keresztül kb. 50 °C-on vezetjük be a 0,1 bár nyomáson üzemelő oszlopba. A kapott vízmentes furfurool a 37 csövön keresztül a 44 tárolótartályba vezetjük, míg a furfurooltól elkülönített, csekély mennyiségű oldott furfurool-tartalmazó vizet a 38 hűtőn, majd a 39 szeparátoron vezetjük keresztül. Az utóbbi berendezésből a 40 csövön keresztül visszavezetjük a dekantálással elkülönített furfurool a 36 desztilláló oszlopba, a vizet pedig a 45 csövön keresztül a 41 ejektorhoz vezetjük. Innen a vizet szükség esetén bármilyen alkalmas eszközzel a 31 forralóba vezethetjük, majd az ott képződött gőzt a 22 csövön keresztül visszavezetjük a dehidratáló reaktorba.

A 2. ábrán bemutatott berendezés üzemelését a következő példában ismertetjük részletesebben:

A 10 reaktorokba a 11 szállítószalag segítségével 1,95 tonna/óra sebességgel 12 % nedvességtartalmú kukoricacsutkát adagolunk. A 10 reaktorokba ugyanakkor a 14 tartályból a 15 csövön keresztül 40 °C-os

4,4 n sósavoldatot (az azeotrop elegy koncentráció 20 %) vezetünk.

A 10 reaktorokban a hidrolízist 1 bár nyomású 40 °C-on körülbelül 8 órán át végezzük. Ilyen kör-mények között a növényi anyagban levő pentozánok óra alatt pentózokká alakulnak. A növényi anyag és hidrolízisben katalizátorként felhasznált sósav érintke-zési idejének 8 órára növelése azt eredményezi, hogy sav a növényi anyagban levő cellulózt is megtámadja, azt glükózra bontja le. A sósavat és glükózt tartalma-pentóz-oldat legalább egy részét a reakcióelegy keveré-továbbá a hidrolízis és a cellulóz lebomlásának meggye-sítása céljából a 46 szivattyún és a 47 csövön kereszt-visszavezetjük a 10 reaktorokba. A sósavat tartalma-pentóz-oldatot a 17 csövön keresztül vezetjük el a 1 reaktorokból a furfurool-képzési lépésbe. A hidrolíz-során kapott növényi maradékot a 16 csövön kereszt-l,45 tonna/óra sebességgel vezetjük el a 10 reaktorokb-a megfelelő feldolgozó egységekhez.

A savas pentóz-oldatot a 17 csövön keresztül vezetjük a töltet tartalmazó 18, 19 és 20 oszlopból álló reaktc-telepbe, és ugyanakkor a 20, 19 és 18 oszlopon ellen-áramban 105 °C hőmérsékletű, 1–1,3 bár nyomás gőzt vezetünk át.

A 18, 19 és 20 oszlopból álló reaktor-telep kimeneti-nél elvezetett, 30 % furfurool tartalmazó, 100 °C-c gőzöket hűtőbe, majd dekantálóba vezetjük, és ott technikai minőségű, 90 %-os furfurool elkülönítjük víztől. A vizet elgőzöltetjük, és a kapott gőzt vissza-vezetjük a 20, 19 és 18 oszlopból álló reaktor-telephe

A sósavat 13 m³/óra sebességgel vezetjük el a 21 oszlop aljáról. Szükség esetén az elvezetett sósav hőméi-sékletét a 43 hőcserélőben 40 °C-ra állítjuk be, majd sósavat a 10 reaktorokat savval ellátó 15 körvezeték-b-juttatjuk. A 10 reaktorokhoz csatlakozó 15 körvezeték-be történő bevezetés előtt a 42 csőben áramló sava-csőelágazáson keresztül a 32 bepároló-hűtőbe vezetjük ahol a savból eltávolítjuk a glükózt. A glükózt a 33 k-menetről vezetjük el további felhasználásra és/vagy értékesítés előtti feldolgozásra.

A vízelvonó egység kimeneténél kapott technika-minőségű, 90 %-os furfurool 50 °C hőmérsékleten-vezetjük be egy 0,1 bár nyomáson üzemelő vákuum-tisztó berendezésbe. Vákuum-tisztító berendezésként például tányéros desztilláló oszlopot vagy hasonló (a 2-ábrával kapcsolatban korábban már ismertetett) berende-zést alkalmazhatunk. Óránként 250 kg vízmentes furfurool kapunk.

A 3. ábrán további példaként bemutatott furfurool-gyártó berendezés – a 2. ábrán bemutatott berendezés-hez hasonlóan – az 1. ábrán feltüntetett folyamatábrá-
rak megfelelően üzemel.

A 3. ábrán bemutatott berendezésben a pentozánokat pentózokká hidrolizáló egység egyetlen 48 reaktort tartalmaz, amelybe megfelelő adagolószerkezet (például a 2. ábrával kapcsolatban ismertetett szerkezet) segít-ségével folyamatosan tápláljuk be a kezelendő növényi anyagot.

A tömény erős savat a 49 tárolótartályból folyamoto-
sán, 60 °C hőmérsékleten, a növényi anyaggal ellenáram-ban vezetjük a 48 reaktorba az 50 csövön keresztül. A növényi anyagban levő pentozánok hidrolízise a 48 reaktorban atmoszferikus nyomáson és közepes (60 °C körüli) hőmérsékleten, 1–20 óra alatt megy végbe.
A savas hidrolízis során kapott növényi maradékokat a

48 reaktor alján a 87 zsílipkamrán keresztül például az 51 szűrőszalagra vezetjük, ahol a maradékokat vízmentesítjük, majd a maradékokból az 52 vizes mosóteronyban kivonjuk a savat. Ezután a növényi maradékokból az 52 csigaprésben kipréseljük a nedvességet, majd a maradékokat az 54 égetőkemencében elégetjük. Az 54 égetőkemencében a növényi maradékok elégetésével gőzt fejlesztünk, amit a furfurol-képző egységhez tartozó 55 tárolótartályba vezetünk.

A tömény erős savat tartalmazó pentóz-oldatot a 48 reaktor tetején vezetjük el, az oldat hőmérsékletét az 58 hőcserélőben a kívánt értékre állítjuk be, majd az oldatot – szükség esetén habzágátló bekeverése után – az 56 csövön keresztül az 57 furfurol-képző oszlopba vezetjük. Az 57 furfurol-képző oszlopba szükség esetén megfelelő anyagból készült kontakt töltetet helyezhetünk. A 110 °C-os gőzt 1,3 bár nyomáson az 57 furfurol-képző oszlop alján vezetjük be, és a kezelendő pentóz-oldattal ellenáramban vezetjük. A 2. ábrán bemutatott berendezéstől eltérően a 3. ábra szerinti berendezés esetén a gőzt nem közvetlen forrásból vezetjük az 57 furfurol-képző oszlopba, hanem a gravitáció útján az 57 oszlop alja felé áramló oldatot 59 szivattyú segítségével egy 60 termoszfion-forralóba vezetjük vissza, ahol a folyadék egy részét gőzzé alakítjuk, és az így képződött gőzt fecskendezzük a 61 csövön keresztül az 57 oszlop aljára.

A felszálló gőzök 30 % furfurol-tartalommal lépnek ki az 57 oszlop tetején. A gőzöket a 62 hűtőben lehűtjük és kondenzáljuk, majd a kapott víz/furfurol elegyet a 65 szeparátorban két fázisra választjuk szét. A 95 súly% furfurolt tartalmazó fázist a 63 csövön keresztül a 64 vízmentesítő oszlopba vezetjük, míg a másik, 8 súly% furfurolt tartalmazó fázist a 66 szivattyú segítségével visszavezetjük az 57 furfurol-képző oszlopba.

A 95 súly% furfurolt tartalmazó fázist a 64 vízmentesítő oszlopba vezetés előtt előnyösen semlegesítjük. A semlegesítést a 67 reaktorban végezzük (célszerűen nátrium-karbonáttal), ahonnan a furfurolos fázist a 68 tartályba juttatjuk.

A tömény erős savat az 57 furfurol-képző oszlop alján távolítjuk el, majd visszavezetjük a 48 reaktorba. Minthogy a savval kezelt növényi anyagok rendszerint vizet is tartalmaznak, és a furfurol-képzési reakció során is fejlődik víz, az 57 oszlop alján távozó savoldat koncentrációja rendszerint kisebb a kezdeti értéknél. Egy előnyös megoldás szerint a 48 reaktorba történő visszavezetés előtt a savoldat koncentrációját visszaállítjuk a kezdeti értékre. Erre a célra a 69 desztilláló oszlopot használjuk fel, amelybe a 70 csövön keresztül vezetjük az 57 oszlopot elhagyó híg savat. A 69 oszlop tetején a víz fölöslegét vezetjük el az 57 oszlopot elhagyó sav által esetlegesen elsodort illékony anyagokkal (például metanollal) együtt; a 69 oszlop alján pedig a 48 reaktorba vezetésre már alkalmas, rektifikált savat vezetjük el a 71 csövön keresztül. A savat a 71 csövön keresztül a 49 tárolótartályba vezetjük, és onnan az 50 csövön keresztül juttatjuk a 48 reaktorba.

A 69 desztilláló oszlopban előnyösen nemcsak az 57 furfurol-képző oszlopot elhagyó savat, hanem a 48 reaktort elhagyó növényi maradékokból kivont savat is feldolgozzuk; az utóbbi anyagáramot a 72 tartályból a 73 csövön keresztül vezetjük a 69 desztilláló oszlopba.

A 95 súly% furfurolt tartalmazó fázist a 74 csövön keresztül a 64 vízmentesítő oszlopba vezetjük. Az oszlop

100 °C-ig terjedő hőmérsékleten, 100 Hgmm nyomáson üzemel. 64 desztilláló oszlopként tányéros desztilláló oszlopot használunk, ahol a furfurol-képző oszlopból származó, technikai minőségű, 95 %-os furfurolból eltávolítjuk a szennyezésként jelenlevő vizet. A 64 desztilláló oszlop kimeneténél kapott 99 %-os furfurolt a 75 szivattyúval a 76 szedőtartályba, majd onnan a 77 szivattyúval a vízmentes furfurol tárolására szolgáló 78 tárolótartályba továbbítjuk.

A furfuroltól elválasztott, csekély mennyiségű oldott furfurolt tartalmazó vizet a 64 desztilláló oszlop tetején távolítjuk el, és a 79 hűtőbe, majd a 80 szeparátorba vezetjük. A 80 szeparátorban elkülönített furfurolt a 81 csövön keresztül visszavezetjük a 64 desztilláló oszlopba, a vizet pedig a 82 ejektoron keresztül vezetjük el. Innen a vizet a 60 termoszfion-forralóba vezethetjük, ahol a vizet elgőzölgöztetjük, majd a gőzt visszavezetjük az 57 furfurol-képző oszlopba.

Miként már említettük, a hidrolízis lezajlása után kapott növényi maradékokat gőzfejlesztés céljából elégethetjük, és így az eljárást energiaellátás szempontjából önfenntartóvá tehetjük. Hasonlóképpen az 57 furfurol-képző oszlop alján elvezetett szennyezőanyagokat is az 54 égetőkemencébe juttathatjuk égetés és gőzfejlesztés céljából. A növényi anyagok hidrolízisekor képződő szennyezést – amit a hidrolízishez szükséges tömény erős sav regenerálásához használt 69 oszlop alján távolítunk el – a 85 reaktorban végzett semlegesítés és a 86 dekantálóban végzett elválasztás után égetés és gőzfejlesztés céljából szintén bevezethetjük az 54 égetőkemencébe.

A 3. ábrán bemutatott berendezés üzemelését a következő példában ismertetjük részletesebben. A berendezésben évi 5000 tonna furfurolt állítunk elő évi 35 000 tonna 30 % nedvességtartalmú kukoricacsutkából kiindulva. (Már itt megjegyezzük, hogy a találmány szerinti eljárás ugyanilyen előnyösen alkalmazható kisebb nedvességtartalmú, pentozánokban dús növényi anyagok feldolgozására.) A berendezésben tehát évente 25 000 tonna szárazanyagot dolgozunk fel, amely 32 % pentozánt, 50 % cellulózt és 18 % lignint tartalmaz.

A kukoricacsutkát 3,12 tonna szárazanyag/óra sebességgel adagoljuk a 40 m³ térfogatú 48 hidrolizáló reaktorba; a reaktorba ugyanakkor 9,36 m³/óra sebességgel 60 °C-os, 20 %-os sósavoldatot vezetünk. A 48 reaktor 56 kimeneténél 6,55 m³/óra hidrolizátumot vezetünk el; ez az oldat 150 g/liter pentózt tartalmaz.

A 150 g/liter pentózt tartalmazó hidrolizátumot 6,55 m³/óra sebességgel vezetjük be a 14 m³ hasznos térfogatú 57 furfurol-képző oszlopba. A gőzt 110 °C-on, 1,3 bár nyomáson, 1,5 tonna/óra sebességgel vezetjük be az oszlopba. Az 57 oszlopot elhagyó, furfurolt tartalmazó gőzt a 62 hűtőben kondenzáljuk, ahol 95 súly% furfurolt tartalmazó furfurol/víz elegyet kapunk (az elegy 8 g/liter pentózt is tartalmaz). Ilyen körülmények között a 60 forralót tápláló 59 szivattyút 27 m³/óra teljesítménnyel üzemeltetjük.

Az 57 furfurol-képző oszlop kimeneténél távozó savat (sósavat) a 48 reaktorba történő visszavezetés előtt a 69 desztilláló oszlopba koncentrálnak. A 69 oszlop előnyösen tányéros desztilláló oszlop lehet. A 69 oszlopba a következő forrásokból származó sósavoldatokat vezetjük:

– 3,46 tonna/óra 13 %-os sósavoldat (a 48 reaktort

elhagyó maradékok extrakciójával kapott, a 72 tároló-tartályban összegyűjtött sósavoldat), és

– 8,56 tonna/óra 17 %-os sósavoldat (a furfuroll-képző reaktorból elvezetett oldat),

tehát, összesen 11,7 tonna/óra 15,8 súly%-os sósavoldat.

A 14,8 súly%-os sósavoldatot 12 tonna/óra adagolási sebességgel vezetjük be. Az oszlop alján a regenerált, 20 súly%-os (azeotropos összetételű) sósavoldatot 9,3 tonna/óra sebességgel vezetjük el.

Az oszlop tetején 2,42 tonna/óra vízfölösleget, az oszlop alján pedig 0,3 tonna/óra szennyvezést vezetünk el.

A sósav-vesztés a bevezetett sósav 1 %-ának felel meg, ami egy 5000 tonna furfuroll/év kapacitású üzemben a következő veszteségi tényezőket jelenti:

– a furfuroll-képzési szakaszban: $1,4 \times 0,01 = 0,014$ tonna sósav/óra,

– a szennyvezések eltávolításakor: $0,3 \text{ tonna/óra} \times 0,2 = 0,06$ tonna sósav/óra,

összesen tehát 0,4 tonna sósav/1 tonna furfuroll.

A 65 dekantálóban elválasztott és a 67 reaktorban semlegesített, 95 súly% furfurollt tartalmazó elegyet 0,67 tonna/óra sebességgel vezetjük a 64 vízmentesítő oszlopba. A 64 vízmentesítő oszlop 100 Hgmm nyomáson üzemel. A 64 oszlopban körülbelül 0,04 tonna/óra vizet vonunk el, és az oszlop kimeneténél 0,65 tonna/óra sebességgel vezetjük el a 99 súly%-os furfurollt. A 99 %-os furfurollt 625 kg/óra sebességgel kapjuk.

A berendezés teljes gőzfogyasztása 7 tonna/óra, teljes vízfogyasztása pedig 185 m³/óra.

A 48 reaktorból elvezetett, száraz anyagra számítva 2,12 tonna/óra növényi maradék (fűtőérték: 3400 kcal/kg) elégetésével óránként 11 tonna gőzt fejleszthetünk. Figyelembe véve, hogy a berendezés teljes gőzigénye óránként körülbelül 7 tonna, ez az érték lényegesen meghaladja a berendezés gőzigényét.

A pentozán → pentóz hidrolízis-reakció sebességének hőmérsékletfüggését úgy vizsgáltuk, hogy zárt hidrolizáló reaktorban az idő függvényében különböző hőmérsékleteken meghatároztuk a képződő pentóz mennyiségét. A kísérletek körülményeit az 1. táblázatban közöljük.

A kísérletekhez szárított kukoricacsutkát (nedvességtartalom: 11 súly%, pentozán-tartalom: 38 súly%, sűrűség: 160 kg/m³) használtunk fel.

1. táblázat

Kísérletek pentozánokban dús növényi anyag pentozán-tartalmának pentózzá történő hidrolizálására

	1.	2. kísérlet	3.
Hőmérséklet, °C	23	47	60
A hidrolizáló reaktorba bemért nyers csutka súlya, kg	45,6	40,4	40
A szárazanyag súlya, kg	40,5	36	35,6
A pentozánok súlya, kg	15,4	13,6	13,5

1. 2. 3.
kísérlet

5	A hidrolizáló reaktorba bemért 20 %-os sav térfogata, l	173	150	175
	Teljes folyadékterfogat, l	178	154,4	179,4
10	A hidrolizáló reaktorban mért maximális pentóz-koncentráció, g/l	99	100	85
	Szárazanyag súlya:folyadék súlya	0,26	0,27	0,22

15

A hidrolizáló reaktorban mérhető pentóz-koncentráció változását a hőmérséklet függvényében a 4. ábrán feltüntetett görbékben olvashatjuk le. Az (1) görbe a 23 °C-on, a (2) görbe a 47 °C-on, a (3) görbe pedig a 60 °C-on végrehajtott kísérlet eredményeit szemlélteti.

A kísérleti eredmények alapján a következőket állapíthatjuk meg:

– A pentozán → pentóz reakció egyensúlyi folyamat.

25 Az egyensúly megközelítésekor csökken a hidrolízis sebessége, és zárt reaktorban nem érhető el a maximális pentóz-koncentráció.

– 60 °C-on bomlási reakció indul be, és a hidrolízis körülbelül 5 órát igényel.

30 A mért értékek alapján a hidrolízis entalpiája $\Delta H = -15,5$ kcal/mol.

A következőkben megvizsgáltuk, hogyan befolyásolja a furfuroll hozamát a hidrolizátum tartózkodási ideje a furfuroll-képző oszlopban. Az észlelt eredmények alapján szerkesztett görbéket az 5. ábrán mutatjuk be. A görbék-ből a következő tények állapíthatók meg:

– A furfuroll hozama a tartózkodási idő függvényében nő. Az optimumot akkor érjük el, ha a tartózkodási időt a furfuroll-képződési reakció sebességének megfelelően választjuk meg (lásd az 1. görbét, ahol $dt = 2$ óra).

40 – Hosszabb tartózkodási idők esetén ($dt > 2$ óra) csökken a furfuroll hozama, ami azzal magyarázható, hogy a melléreakciók ekkor már nem elhanyagolhatóak.

45 A 2. görbén a furfuroll + kapott pentózok moláris hozamát mutatjuk be a beadagolt pentózok mólusának függvényében, míg a 3. görbén a furfurollnak alakult pentózok részarányát szemléltetjük. A 2. és 3. görbe egybevetéséből megállapíthatjuk, hogy a találmány szerinti eljárással a furfurollt kiváló hozammal állítjuk elő.

Szabadalmi igénypontok

55

1. Eljárás furfuroll előállítására pentozánokat tartalmazó növényi anyagokból, utóbbiak tömény erős sav jelenlétében végzett hidrolízise és ezt követő dehidratálása útján, azzal jellemezve, hogy az eljárást két lépésben valósítjuk meg, és a reakció első lépésében a növényi anyagokban levő pentozánok hidrolízisét 5–6 n vagy 20 s%-os azeotrop koncentrációjú sósav jelenlétében folytatjuk le 1–2 óra alatt olyan módon, hogy a szilárd fázist és a folyadékot atmoszferikus nyomáson és 20–65 70 °C hőmérsékleten ellenáramban keringtetjük, és a

sósavat a növényi anyagokra vonatkoztatva 5–15 s% mennyiségben használjuk, az eljárás második lépésben a kapott pentóz-oldatot adott esetben habzsgátló hozzáadása után egy különálló reakciótérben 1–2 bár nyomáson és legfeljebb 110 °C hőmérsékleten gőzzel kezeljük 20 s%-os (azeotrop koncentrációjú) sósav oldatban, miközben a pentóz-oldatot és a gőzt ellenáramban keringtetjük, és adott esetben a gőzt az első lépésből származó növényi maradékok elégetésével és elgázosításával vagy a bevezetett pentóz-oldat egy részének elgőzölögtetésével kapott hővel fejlesztjük, és a kezelendő pentóz-oldatot a reaktor tetején vezetjük be és gravitációs úton vezetjük át a reaktoron, míg a gőzt a reaktor aljáról ellenáramban vezetjük be, és a reaktor fejrészében képződött furfurolt dekantálás után savtól mentes, legalább 90 s%-os oldatként különítjük el, majd adott esetben tisztítási műveletnek vetjük alá, és a reaktor fenéktermékeként kapott tömény sósavat a hidrolízis lépésben való újbóli felhasználáshoz regeneráljuk, és adott esetben koncentrációját desztilláció útján azeotrop értékre állítjuk be.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a pentóznak hidrolíziséhez az összes folyadékra vonatkoztatva közelítőleg 10 s% koncentrációjú sósav-oldatot használunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a növényi anyag és a sav érintkezési idejét 4–12 órára növeljük, és a növényi anyag cellulóz-tartalmának bomlása folytán képződött cukrokat ismert módon elkülönítjük.

4. Az 1.–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a hidrolízis sebességének fokozására a reakcióelegyet az első lépésben kapott savas pentóz-oldat visszakeringtetésével keverjük.

5. Az 1.–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a második lépésben a kezeléshez 100–110 °C hőmérsékletű gőzt használunk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a pentóz-oldatot és a gőzt a második lépésben folyamatosan vezetjük be a reakciótérbe.

7. Az 1.–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a hidrolízis után kapott növényi maradékot melegítéssel különítjük el a hidrolízishez felhasznált tömény savtól.

8. Az 1.–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a furfurolt 0,1–0,3 bar nyomáson és 110 °C alatti hőmérsékleten végzett desztillációval tisztítjuk.

9. Berendezés az 1.–8. igénypontok bármelyike szerinti eljáráshoz *azzal jellemezve*, hogy a növényi anyagot beadagoló szerkezettel ellátott és adagoló

csővön keresztül egy tömény erős savat tároló tartállyal összekapcsolt legalább egy első reaktora, továbbá az első reaktorból származó pentóz-oldatot szállító belépő csővel, 100–110 °C körüli hőmérsékletű gőzt bevezető eszközzel, a legalább egy első reaktor savadagoló csővébe torkolló és ezen keresztül a savat a legalább egy első reaktorba visszavezető tömény sav-elvezető csővel, valamint a furfurol-tartalmú gőzt hűtőbe és onnan dekantálóba vezető csővel felszerelt legalább egy második reaktora, és a folyékony furfurolt a dekantálóból tárolótartályba vezető szállítóeszköze van.

10. A 9. igénypont szerinti berendezés *azzal jellemezve*, hogy a legalább egy első reaktor a lényegében növényi anyagból és tömény erős savból álló reakcióelegy keverésére alkalmas keverőeszközzel van ellátva.

11. A 10. igénypont szerinti berendezés *azzal jellemezve*, hogy a keverőeszközt a savas pentóz-oldatot a legalább egy első reaktorba visszavezető berendezéselemek alkotják.

12. A 9. igénypont szerinti berendezés, *azzal jellemezve*, hogy az egy vagy több második reaktor a reagensek eloszlását és érintkezését javító töltetet tartalmaz.

13. A 9. igénypont szerinti berendezés, *azzal jellemezve*, hogy az egy vagy több második reaktor fűtőeszközzel, előnyösen gőzfűtésű csőhígyóval van körülvéve.

14. A 9. igénypont szerinti berendezés, *azzal jellemezve*, hogy forralója, a hűtő és a dekantáló kimeneténél elkülönített kondenzvizet a forralóba vezető csőve és a forralóban fejlődött gőzt legalább egy második reaktorba vezető csőve van.

15. A 14. igénypont szerinti berendezés, *azzal jellemezve*, hogy a forraló termoszfion-forraló.

16. A 9. igénypont szerinti berendezés, *azzal jellemezve*, hogy a furfurol-tároló tartály a furfurolt a víztől elválasztó tisztítóberendezéshez van kapcsolva, és a tisztítóberendezés vízmentes furfurolt tároló tartályhoz van kapcsolva.

17. A 16. igénypont szerinti berendezés, *azzal jellemezve*, hogy a tisztítóberendezés 0,1–0,3 bár nyomáson és 100–110 °C-ig terjedő hőmérsékleten üzemelő vákuum-desztilláló oszlop.

18. A 9. igénypont szerinti berendezés, *azzal jellemezve*, hogy vízelvonó (elsősorban a reakció során keletkező vizet eltávolító) desztilláló berendezése és az egy vagy több második reaktorból elvezetett savat a desztilláló berendezésbe vezető csőve van.

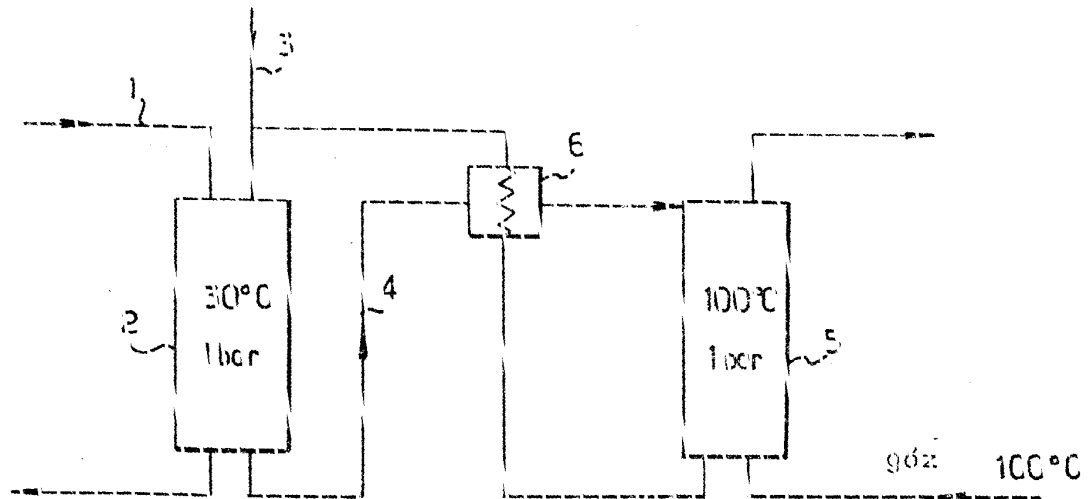
19. A 9. igénypont szerinti berendezés, *azzal jellemezve*, hogy cukrok eltávolítására alkalmas hűtő-bepárolója és a legalább egy második reaktorból elvezetett savat a hűtő-bepárolóba vezető csőve van.

5 db ábra

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himmer Zoltán osztályvezető
Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Sokszorozító Kiszövetkezet

Fig. 1



NSZ₀₄: C 07 D 307/50;
C 07 D 5/52;
C 13 K 13/00

185 421

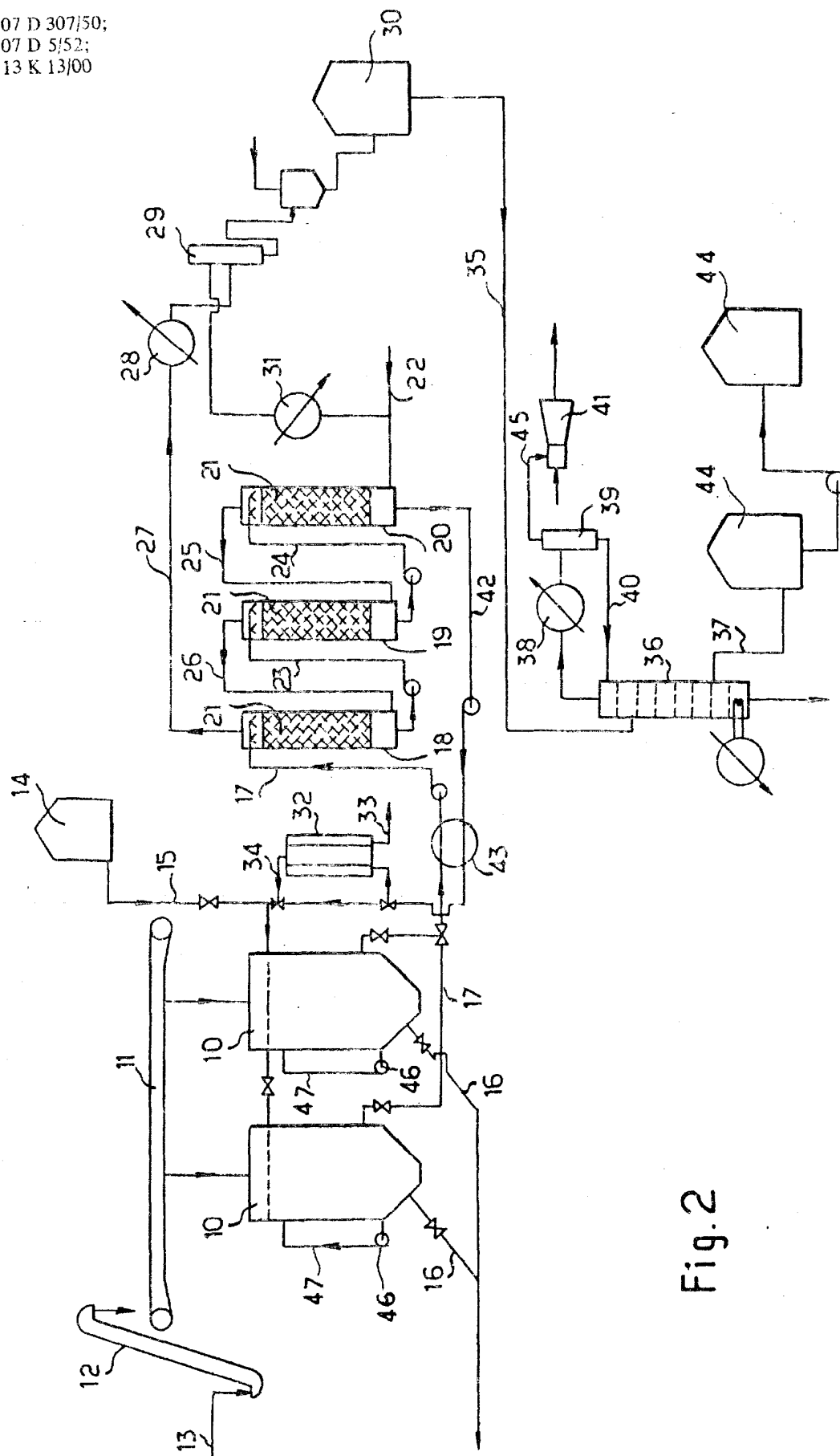


Fig. 2

NSZ₀₄: C 07 D 307/50;
C 07 D 5/52;
C 13 K 13/00

185 421

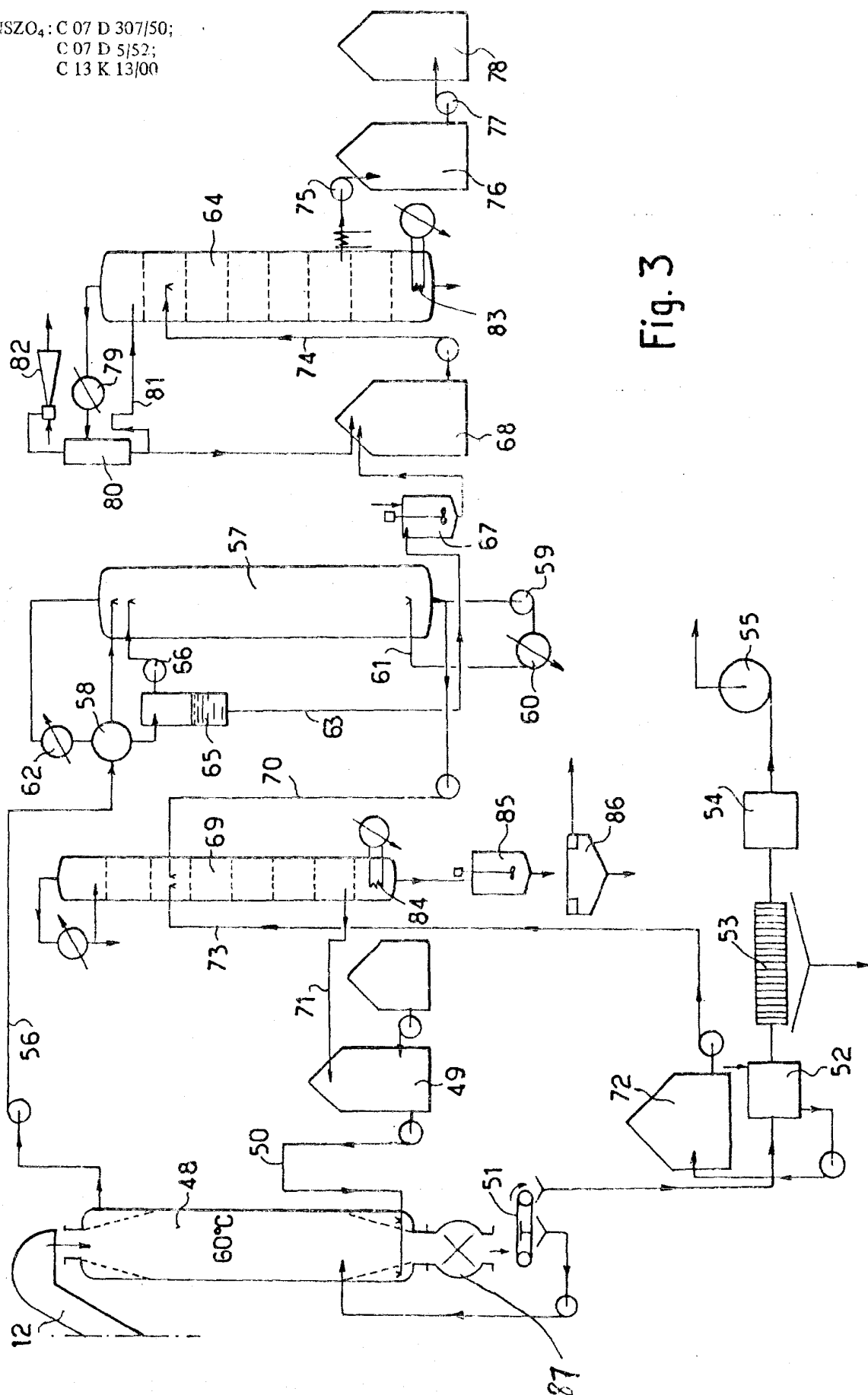
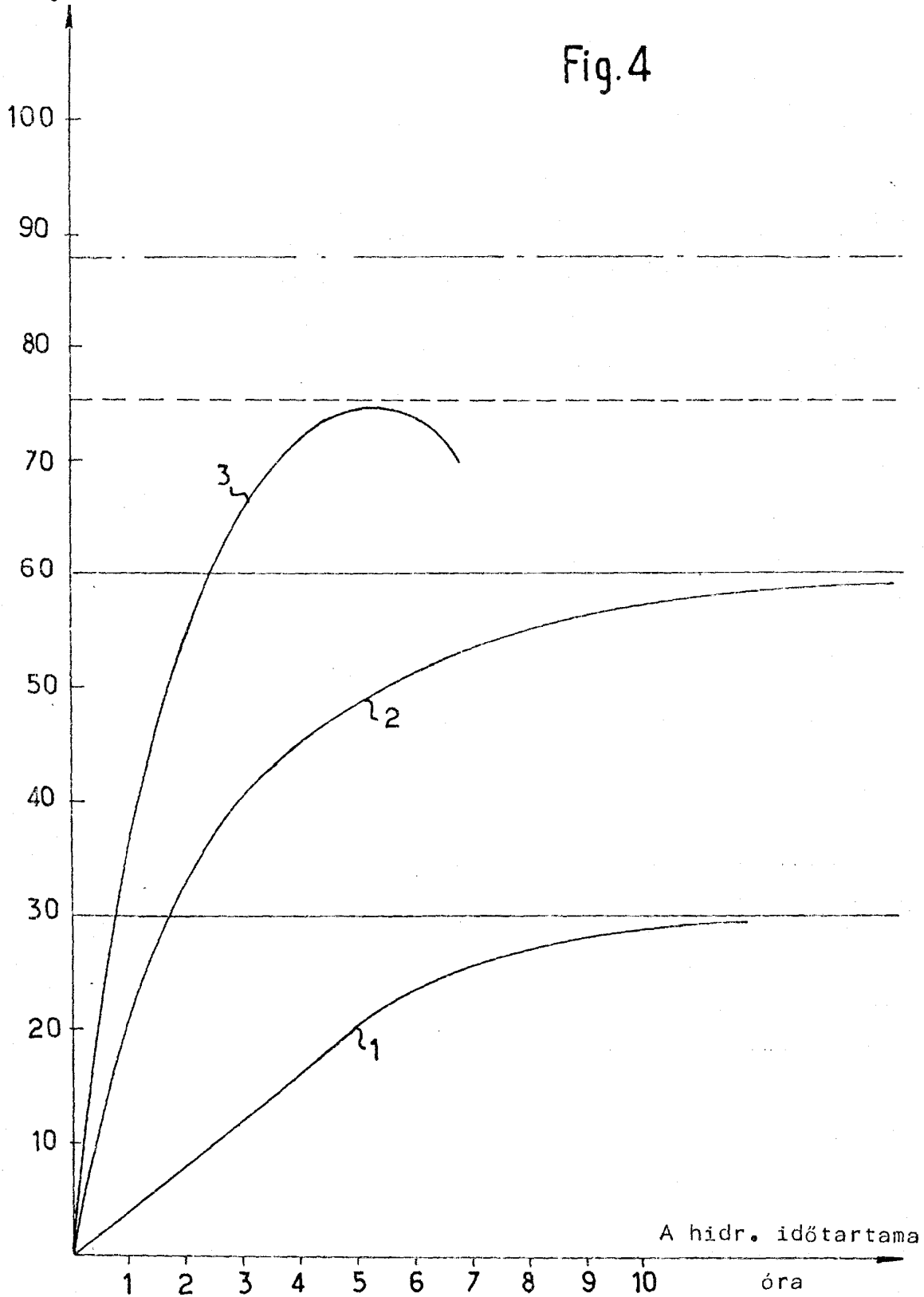


Fig. 3

NSZ₀₄: C 07 D 307/50;
C 07 D 5152;
C 13 K 13/00

Pentóz-koncentráció
g/l

Fig.4



185 421

NSZ₄: C 07 D 307/50;
C 07 D 5/52;
C 13 K 13/00

