



Patent dodatkowy
do patentu nr

Zgłoszono: 17.05.74 (P. 171187)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1977

MKP C07d 5/24

Int. Cl.² C07D 307/50

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Zdzisław Maciejewski, Jerzy Wojciechowski, Elżbieta Rutkowska, Kazimierz Torbic, Jerzy Wilczyński, Ignacy Lachman, Bożena Spaczyńska, Rudolf Landek

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Białochonia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania furfurołu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania furfurołu na drodze termicznej hydrolizy surowców roślinnych i dalszego wylewania pohydrolitycznej lignocelulozy.

Furfurol otrzymuje się jako jeden z produktów hydrolizy termicznej surowców roślinnych takich jak odpadki drewna, słoma, kaczany kukurydzy, plewy zbożowe, makowiny, bagassa i inne odpadki roślinne i surowce zawierające odpowiednie ilości pentozańców.

Rozdrobnione surowce roślinne nasycą się roztworem wodnym odpowiedniego kwasu nieorganicznego jako katalizatora i poddaje hydrolizie termicznej w obecności pary wodnej, w wyniku czego powstają lotne produkty, które po skondensowaniu dają ciekły kondensat, obok nie ulegających kondensacji gazów, a stałą pozostałość pohydrolityczną stanowi produkt zwany lignocelulozą. Z kondensatu wydziela się produkty użyteczne w głównej mierze furfurol i kwas octowy a pohydrolityczna lignoceluloza stanowi produkt odpadowy wykorzystywany dotychczas tylko w niewielkim stopniu jako materiał opałowy dla zamknięcia bilansu energetycznego procesu wytwarzania i wydzielania furfurołu, lub stosuje się w niewielkich ilościach jako wypełniacz do gorszego gatunku tektury czy papieru a w głównej mierze kieruje się jako bezużyteczny produkt odpadowy na hałdy, gdzie ulega samorzutnie powolnemu spalaniu. Składowane wokół wytwórni furfurołu hałdy odpadowej lignocelulozy

2

stwarzają poważne problemy z punktu widzenia ochrony naturalnego środowiska człowieka.

Jak wykazały analizy, pohydrolityczna lignoceluloza po pierwszym stopniu hydrolizy termicznej zawiera 1—2% wag. pentozańców, 0,9—1,5% wag. wolnego furfurołu, 0,4—0,6% wag. kwasów organicznych w przeliczeniu na kwas octowy, 30—40% wag. łącznie ligniny i celulozy, 40—50% wag. wody i 2—6% wag. substancji popiołowych.

Znane sposoby przerobu surowców roślinnych do furfurołu są procesami periodycznymi i nie zajmują się dalszą przeróbką odpadowej lignocelulozy. Tylko nieliczne rozwiązania a wśród nich sposób podany w opisie RFN nr 1493551 jest procesem ciągłym i polega na termicznym rozkładzie stałych surowców roślinnych zawierających pentozańce przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora. Proces prowadzi się w temperaturze 180—260°C a część odpadowej lignocelulozy spala się w celu dostarczenia ciepła dla procesu.

Celem wynalazku było podniesienie wydajności procesu otrzymywania furfurołu na drodze termicznej hydrolizy surowców roślinnych i opracowanie sposobu przerobu odpadowej pohydrolitycznej lignocelulozy na użyteczne przemysłowe półprodukty.

Istota wynalazku polega na dalszej przeróbce termicznej odpadowej pohydrolitycznej lignocelulozy przez ogrzewanie w temperaturze 200—300°C przy pomocy przegrzanej pary wodnej w czasie do jednej godziny. Uzyskany w tym procesie kon-

densat kieruje się do procesu wydzielania furfurołu łącznie z kondensatem z pierwszego stadium hydrolizy termicznej, natomiast stałą pozostałość po drugim stopniu procesu wprowadza się do pieca prażalniczego, gdzie poddaje się ją wylewaniu przez ogrzewanie bezpośrednie przy pomocy gazów spalinyowych w temperaturze do 600°C w okresie 2—4 godzin. Otrzymuje się w wyniku tego dodatkowe ilości smoły i gazu a pozostałość stanowi produkt zwęglony wykorzystywany jako półprodukt do preparacji węgla aktywnych. Gaz natomiast wykorzystuje się jako źródło ciepła w procesie hydrolizy termicznej.

Dwustopniowy proces hydrolizy surowców roślinnych pozwala podnieść wydajność furfurołu o blisko 20% w stosunku do dotychczas stosowanych sposobów i uzyskać cenne produkty uboczne jak gaz opałowy, który znajdzie zastosowanie do ogrzewania aparatów w tym samym procesie, smołę używaną jako lepiszcze do węgla oraz zwęgloną pozostałość, która jest cennym półproduktem do wytwarzania węgla aktywnych.

Sposób według wynalazku pozwala poddawać hydrolizie do furfurołu takie produkty roślinne, których przerób tradycyjnymi metodami byłby mało ekonomiczny z uwagi na niską wydajność oraz dużą ilość odpadowej lignocelulozy. Takim surowcem jest na przykład słoma rzepakowa. Przeciętna zawartość pentozanów wynosi w niej około 15%. Hydroliza termiczna tego surowca według znanych metod pozwala uzyskać wydajność furfurołu w przeliczeniu na suchą masę rzędu 5—6%, oprócz tego otrzymuje się około 90% lignocelulozy, która nadaje się jedynie do opalania niektórych pieców przemysłowych.

Natomiast przeróbka termiczna słomy rzepakowej sposobem według wynalazku pozwala uzyskać wydajność furfurołu sięgającą 7,5% w przeliczeniu na suchą masę obok 7% smoły, 30% produktu zwęglonego oraz 50—55% gazów palnych składających się głównie z CO, CH₄, C₂H₆ i innych. Pozwala to zwiększyć efektywność procesu o blisko 100% w stosunku do znanych metod głównie dzięki podniesieniu wydajności furfurołu oraz uzyskaniu cennego półproduktu do preparacji węgla aktywnych.

Hydrolizę termiczną produktu roślinnego, przykładowo słomy rzepakowej lub bagassy, prowadzi się według wynalazku w zestawie aparatów przedstawionych na rysunku. Produkt roślinny ze składowiska 1 po rozdrobnieniu w sieczkarni 2 i nasyceniu odpowiednim roztworem katalizatora w mieszalniku 3 kieruje się do hydrolizera 4, w którym przebiega główny proces hydrolizy pentozanów do furfurołu. Hydrolizę prowadzi się pod ciśnieniem około 12 atn przy użyciu nasyconej pary wodnej. Lignocelulozę pohydrolityczną kieruje się do drugiego hydrolizera 5, w którym stosuje się przegrzaną do temperatury 250—300°C parę wodną. Opary z hydrolizera 5 dołącza się do oparów z hydrolizera 4 i wspólnie kieruje do rektyfikacji celem wydzielenia furfurołu na kolumnach 10 i 11.

Lignoceluloza z hydrolizera 5 podawana jest do pieca wylewnego 7, gdzie przy użyciu gazów spalinyowych prowadzi się proces wylewania. Pro-

dukt zwęglony odbiera się w cyklonie 8 i kieruje na zewnątrz, zaś smoły wylewne odbiera się z separatora 9.

Gazy wylewne uchodzące górą separatora 9 zawraca się poprzez sprężarkę 12 do palnika 13, gdzie ulegają spaleniowi i w postaci gazów spalinyowych kierowane są do pieca prażalniczego 7, gdzie oddają swoje ciepło zapewniając utrzymanie temperatury w piecu rzędu 500 do 600°C. Nadmiar gazów kieruje się do spalania w palniku 14 a spaliny kieruje się do przegrzewacza pary 6, skąd po oddaniu ciepła i schłodzeniu odprowadzane są do atmosfery.

Przykład I. Słomę rzepakową zmieloną na sieczkę nasyciono kwasem siarkowym o stężeniu 0,7% wagowych do uzyskania stosunku wodnego roztworu kwasu do suchej masy jak 3:1. Tak przygotowaną masę w ilości 4,5 kg załadowano do hydrolizera o pojemności 50 l i poddano hydrolizie przy pomocy pary wodnej o ciśnieniu 12 atn. Czas hydrolizy wynosił 1 godzinę a temperatura 185°C. Następnie w ciągu godziny odbierano z hydrolizera parę wodną wraz z furfurolem. Ilość uzyskanego kondensatu stanowiła około 3-krotnej ilości w stosunku do suchej masy poddanej hydrolizie. Uzyskany kondensat przedstawiał się następująco: zawierał 1,70% wagowych furfurołu, 1,30% wag. kwasów organicznych w przeliczeniu na kwas octowy, 0,4% wagowych metanolu i 96,6% wagowych wody. Wydajność furfurołu liczona na suchą masę słomy wyniosła 6% wagowych.

Następnie do hydrolizera wprowadzono przegrzaną parę wodną o temperaturze 300°C i ciśnieniu 12 atn. Temperatura w hydrolizerze podniosła się do 230°C. Po upływie 0,5 godziny uzyskano dodatkowo 3 kg kondensatu o zawartości 0,67% wagowych furfurołu, co stanowi 1,80% wydajności w przeliczeniu na suchą masę słomy a więc ogólna wydajność furfurołu została zwiększona o 23%.

Po wyładowaniu lignocelulozy z hydrolizera po drugim stopniu hydrolizy załadowano ją do pieca prażalniczego gdzie poddano ją wylewaniu w temperaturze 500—600°C w czasie 3 godzin uzyskując 358,0 g produktu zwęglonego, co stanowi 31,8% suchej słomy, 75 g smoły, co stanowi 6,66% suchej masy oraz 400 Nl gazów zawierających 19% objętościowych CO, 28% objętościowych CO₂, 40% objętościowych metanu, 3,5% objętościowych etylenu, 7,4% objętościowych etanu, 0,9% objętościowych propylenu, 1,2% objętościowych propanu. Skład gazów nie uwzględnia zawartej tam pary wodnej. Produkt zwęglony zawiera 11% popiołu.

Przykład II. 6 kg wiórów dębowych nasyconych 0,7%-owym wodnym roztworem kwasu siarkowego w stosunku 3:1 załadowano do hydrolizera i poddano hydrolizie jak w przykładzie I. Otrzymało 6 kg kondensatu zawierającego 1,74% wagowych furfurołu, 1,35% wagowych kwasów organicznych w przeliczeniu na kwas octowy, 0,7% wagowych metanolu, 96,21% wagowych wody. Uzyskano 7,0% wydajności furfurołu liczonej na suchą masę drewna. Następnie tak jak w przykładzie I zmieniono parametry hydrolizy i po drugim stopniu otrzymano dodatkowe 3 kg kondensatu o stężeniu 1% wagowego furfurołu, co stanowi 2% wydajności a

W drugim stopniu hydrolizy otrzymano 4 kg kondensatu o zawartości 0,625% wagowych furfuralu, co stanowi 2% wydajności w przeliczeniu na suchą masę bagassy i zwiększa ogólną wydajność o 18,2%. Po dwustopniowej hydrolizie otrzymano 3,0 kg lignocelulozy, którą następnie poddano wytłewaniu w piecu prądniczym w temperaturze

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania furfurułu na drodze hydrolizy surowców roślinnych w obecności kwasów mineralnych jako katalizatorów, przy użyciu pary wodnej i przy podwyższonym ciśnieniu i temperaturze, **znamienny tym**, że podhydrolityczną lignocelulozę z I-szego stopnia termicznej hydrolizy poddaje się dodatkowo prażeniu bez dostępu powietrza w temperaturze 200—300°C przy pomocy przegrzanej pary wodnej w czasie do 1 godziny, po czym uzyskany kondensat łączy się z kondensatem otrzymanym w I-szym stopniu i z otrzymanych kondensatów wydziela furfurol przez rektyfikację, zaś lignocelulozę pozostałą po drugim stopniu termicznej hydrolizy poddaje się wylewaniu przez ogrzewanie bezpośrednie przy pomocy gazów spalinyowych w temperaturze do 600°C w ciągu od 2 do 4 godzin.

