

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247194 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432186**

(22) Data zgłoszenia: **2019.12.12**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.06.14 BUP 12/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.05.26 WUP 21/2025**

(51) MKP:

C08H 7/00 (2011.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ŁUKASZ PISZCZYK, Gdańsk, PL
KAMILA GOSZ, Gdańsk, PL
PAULINA KOSMELA, Lubaszczu, PL
JÓZEF HAPONIUK, Gdańsk, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Justyna Pawłowska-Bajerska,
Gdańsk, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytworzenia polioli z biomasy roślinnej

PL 247194 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytworzenia polioli z biomasy roślinnej, mających zastosowanie w przemyśle budowlanym, meblowym oraz motoryzacyjnym.

Składniki chemiczne drewna mają charakter związków organicznych, które można podzielić na dwie grupy: składniki, z których zbudowane są ścianki komórkowe (substancje strukturalne) oraz składniki wypełniające bądź przesycające ścianki komórkowe (substancje niestrukturalne lub uboczne). Składniki strukturalne stanowią około 95% substancji drzewnej. Poszczególne składniki chemiczne drewna połączone są między sobą przy pomocy różnego rodzaju wiązań chemicznych jak na przykład mostków tlenowych, wiązań estrowych lub krótkich łańcuchów trójwęglowych, jak również wiązań fizycznych. W tabeli 1 przedstawiano średni skład chemiczny drewna i kory drewna z uwzględnieniem jego występowania – stan techniki.

Tabela 1. Submikroskopowa budowa drewna – miejsce występowania składnika chemicznego

Błona wtórna		Błona pierwotna i blaszka środkowa	Wnętrza komórek	
Holoceluloza – wszystkie substancje węglowodanowe występujące w drewnie		Lignina – substancja o charakterze aromatycznym	Substancje ekstrakcyjne i inne substancje organiczne	Składniki mineralne
Celuloza – zawartość w drewnie 40-55%	Hemicelulozy zawartość 20-35%	Lignina – zawartość 15-30%	- Żywice 3-10% - Terpenty - Kwasy żywiczne - Kwasy tłuszczowe - Barwniki - Glikozydy	- Krzemionka, - Szczawiany, - Węglan wapnia

Biomasa drewna miękkiego i twardego oraz kory drewna miękkiego i twardego stanowi obiecującą alternatywę do pozyskiwania bio-komponentów, które mogą znaleźć zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych. Popularność biomasy drewna związana jest przede wszystkim ze względu na jej odnawialny charakter. Jak wspomniano powyżej w skład biomasy drewna wchodzi celuloza (40–55%), hemiceluloza (20–35%) oraz lignina (15–30%). Dekompozycja struktury biomasy jest procesem skomplikowanym ze względu na utrudniony proces degradacji struktur polimerowych wchodzących w jej skład. Najtrudniej rozkłada się celuloza, ponieważ jej włóknista struktura powiązana jest wiązaniami kowalencyjnymi i wodorowymi. W porównaniu do celulozy, hemiceluloza, będąca związkiem zbudowanym z cukrów, łatwiej ulega procesowi hydrolizy. Lignina, która jest produktem kondensacji alkoholi fenolowych, ulega procesom hydrolizy w bardziej kłopotliwy sposób niż celuloza i hemiceluloza z uwagi na obecność wiązań węglowych i eterowych.

Dla uzyskania wysokowartościowego produktu, biomasę należy poddać jednej z następujących przemian termochemicznych: bezpośredniemu spalaniu, pirolizie, zgazowaniu lub upłynnianiu. Upłynnianie jest niskotemperaturowym procesem, opartym na reakcjach solwolizy. Proces ten prowadzi do powstania mniejszych cząsteczek lub fragmentów rozpuszczalnych w wodzie lub odpowiednim rozpuszczalniku. Te małe cząsteczkowe fragmenty charakteryzują się niską trwałością i wysoką reaktywnością, co umożliwi poddanie ich ponownej reakcji i otrzymanie związków olejowych o różnym zakresie mas cząsteczkowych. Tak otrzymane produkty można z powodzeniem zastosować w produkcji materiałów poliuretanowych, żywic epoksydowych i fenolowych oraz klejów. W biomacie drewna miękkiego i drewna twardego oraz kory drewna miękkiego i twardego znajdują się bowiem składniki zawierające grupy hydroksylowe, których obecność można wykorzystać między innymi w reakcjach z izocyjanianami, które prowadzą do otrzymywania wiązań uretanowych charakterystycznych dla materiałów poliuretanowych.

Z polskiego zgłoszenia opisu patentowego PL413788 znany jest sposób otrzymywania polioli z biomasy roślinnej zawierającej celulozę i/lub hemicelulozę i/lub ligninę oraz kwasy hydroksycynamowe i/lub kwas ferulowy (kwas (E)-3-(4-hydroksy-3-metoksyfenylo)prop-2-enowy) i/lub kwas kumarowy (kwas 3-(4-hydroksyfenylo)-prop-2-enowy) i mające zastosowanie w przemyśle budowlanym i meblowym. Uplynniana się biomasę w nadmiarze rozpuszczalnika, a następnie poddaje się procesowi upłynniania chemicznego lub za pomocą promieniowania mikrofalowego. Jako rozpuszczalnik stosuje się alkohole z grupy: metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, heksanol i/lub diole z grupy: etano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol i/lub 2,2'-oksydiatanol i/lub propano-1,2,3-triol i/lub butano-1,2,3,4-tetraol (erytrytol) i/lub pentano-1,2,3,4,5-pentaol (ribitol) i/lub alkohole polihydroksylowe poli(tlenek) etylenu i/lub węglan etylenu i/lub ciek glicerynowy i/lub surową glicerynę. Korzystnie jako biomasę ligninocelulozową stosuje się młóto browarniane.

Wciąż jednakże poszukuje się lepszych metod wykorzystania biomasy celem otrzymywania cennych produktów.

Sposób wytworzenia polioli z biomasy roślinnej polegający na tym, że upłynniania się biomasę w nadmiarze rozpuszczalnika w procesie solwolizy w obecności rozpuszczalnika i katalizatora, charakteryzuje się tym, że jako biomasę stosuje się drewno miękkie o wielkości ziaren od 60 do 150 μm lub mieszaninę biomasy na bazie połowy ilościowej drzewa miękkiego i połowy ilościowej drzewa twardego o wielkości ziarna od 160 do 240 μm , które poddaje się procesowi solwolizy w obecności rozpuszczalnika takiego jak poli(tlenku etylenu), przy ilości biomasy od 1–50% masy rozpuszczalnika i przy udziale co najmniej jednego katalizatora takiego jak: kwas ortofosforowy lub kwas siarkowy (VI) w ilości od 0,01 do 20% wag. w stosunku do rozpuszczalnika. Następnie mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temperatury 170°C, w czasie od 60 do 360 min. W kolejnym etapie schładza się mieszaninę do temperatury 50°C i uzyskany polioli zobojętnia się przy zastosowaniu zasady w postaci wodnego 2 molowego roztworu KOH i nadmiar wody usuwa się przez ogrzewanie w 120°C.

Korzystnie, stosuje się biomasę w ilości 10–30% masy rozpuszczalnika.

Korzystnie, katalizator jest w ilości od 1 do 10% wag. w stosunku do rozpuszczalnika. Według wynalazku dobrano substrat – biomasę o określonej wielkości ziaren, dobrano katalizator, czas i temperaturę procesu.

Według wynalazku dobrano substraty oraz parametry metody i dzięki temu uzyskano najlepsze efekty tj. liczbę hydroksylową poniżej 500 mg KOH/g i dobrą lepkość.

Zaletą nowych produktów jest konkurencyjna cena w porównaniu do petrochemicznych polioli oraz mniej uciążliwy dla środowiska proces ich otrzymywania.

Zaletą wynalazku jest również eliminacja końcowego etapu oczyszczania nowych bio-komponentów z stałych pozostałości produktów reakcji solwolizy przy użyciu małych cząsteczkowych alkoholi, co znacząco wpływa na ekonomikę procesu solwolizy

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładach wykonania.

Przykład 1. Do 1000 g poli(tlenku etylenu) o masie cząsteczkowej 400 g/mol dodaje się 300 g biomasy drewna miękkiego o wielkości ziarna od 60–150 μm oraz 20 g H_3PO_4 , po czym ogrzewa się jednocześnie mieszając, stopniowo do temperatury 170°C w reaktorze wyposażonym w chłodnicę destylacyjną. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania powstawania skroplin destylatu (czas prowadzenia reakcji 240 min), po czym mieszaninę schładza się do temperatury 50°C i dodaje się 2 molowego wodnego roztworu KOH do osiągnięcia przez mieszaninę wartość pH równą 7. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 120°C, pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia nadmiaru wody. Proces ten prowadzi się do momentu ustabilizowania się mieszaniny. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 1000 g polioli o liczbie hydroksylowej 450 ± 10 mg KOH/g i lepkości wynoszącej 1,11 Pa·s.

Przykład 2. Do 1000 g poli(tlenku etylenu) o masie cząsteczkowej 400 g/mol dodano mieszaninę biomasy składającą się z 50 g biomasy drzewa miękkiego (olchy) i 50 g biomasy drzewa twardego (dębu) o wielkości ziarna od 160–240 μm oraz 40 g kwas siarkowych (VI) po czym, ogrzewa się jednocześnie mieszając, stopniowo do temperatury 170°C w reaktorze wyposażonym, w chłodnicę destylacyjną. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania powstawania skroplin destylatu (czas prowadzenia reakcji 240 min), po czym mieszaninę schładza się do temperatury 50°C i dodaje się 2 molowego wodnego roztworu KOH do osiągnięcia przez mieszaninę wartość pH równą 7. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 120°C w celu usunięcia nadmiaru wody. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 1000 g polioli o liczbie hydroksylowej 490 mg KOH/g i lepkości wynoszącej 2,01 Pa·s.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytworzenia polioli z biomasy roślinnej polegający na tym, że upłynnia się biomasę w nadmiarze rozpuszczalnika w procesie solwolizy w obecności rozpuszczalnika i katalizatora, **znamienny tym**, że jako biomasę stosuje się drewno miękkie o wielkości ziaren od 60 do 150 μm lub mieszaninę biomasy na bazie połowy ilościowej drzewa miękkiego i połowy ilościowej drzewa twardego o wielkości ziarna od 160 do 240 μm , które poddaje się procesowi solwolizy w obecności rozpuszczalnika takiego jak poli(tlenku etylenu), przy ilości biomasy od 1–50% masy rozpuszczalnika i przy udziale co najmniej jednego katalizatora takiego jak: kwas ortofosforowy lub kwas siarkowy (VI) w ilości od 0,01 do 20% wag. w stosunku do rozpuszczalnika, a następnie mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temperatury 170°C, w czasie od 60 do 360 min, a następnie schładza się do temperatury 50°C i uzyskany polioli zobojętnia się przy zastosowaniu zasady w postaci 2 molowego wodnego roztworu KOH i nadmiar wody usuwa się przez ogrzewanie w 120°C.
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się biomasę w ilości 10–30% masy rozpuszczalnika.
3. Sposób, według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że katalizator jest w ilości od 1 do 10% wag. w stosunku do rozpuszczalnika.