

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247009 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443105**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.09**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.10 BUP 24/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.22 WUP 16/2025**

(51) MKP:

C07C 51/00 (2006.01)

C12P 7/40 (2006.01)

C12P 7/54 (2006.01)

C12P 7/56 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

B01J 31/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA
KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**IZABELA CZEKAJ, Jaśkowice, PL
NATALIA SOBUŚ, Latoszyn, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Lilianna Krawczyk, Tarnów, PL

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania kwasów karboksylowych z biomasy lignocelulozowej
z wykorzystaniem frakcji hemicelulozowej**

PL 247009 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszaniny kwasów karboksylowych z biomasy lignocelulozowej, z wykorzystaniem frakcji hemicelulozowej w procesie katalitycznej konwersji frakcji hemicelulozowej bazującej na węglowodanach C6, C5 oraz kwasach: galakturonowego i/lub glukuronowego.

Sposobem według wynalazku można otrzymać mieszaninę kwasów karboksylowych C1-C3, które są cennymi surowcami do produkcji dodatków do żywności, kosmetyków, żywności, mających zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych jako biodegradowalne opakowania pozyskiwane z kwasu mlekowego.

Biomasa lignocelulozowa składa się ze ściany komórkowej, którą tworzą celuloza 40–55% s. m., hemiceluloza 24–40% s. m., lignina 18–25% s. m. oraz występujące w mniejszości ekstrakty i związki nieorganiczne, czyli tzw. popiół. Proporcje podstawowych polimerów w materiałach lignocelulozowych różnią się, co odzwierciedla wpływy genetyczne i środowiskowe.

Biomasa lignocelulozowa wykazuje ogromny potencjał do produkcji biopaliw płynnych, biorąc pod uwagę: dostępność na dużą skalę, niski koszt i niską emisyjność gazów cieplarnianych, jest również materiałem wyjściowym do otrzymywania wielu cennych surowców chemicznych, zwłaszcza kwasów, takich jak kwas lewulinowy, szczawiowy, mlekowy czy mrówkowy. Źródłem biomasy lignocelulozowej są surowce niejadalne. Ideą produkcji surowców chemicznych na bazie odpadowej biomasy lignocelulozowej jest to, aby bezużyteczne przemysłowo odpady zostały przekształcone w surowce użyteczne. Opracowywane technologie mają za zadanie wykorzystywać wiele pierwotnych i wtórnych źródeł biomasy. Źródłami pierwotnymi są uprawy roślin energetycznych, np. miskanta, bambusa, prosa różgowego, ślazuwca pensylwańskiego, wierzby energetycznej. Pozostałości z procesów produkcyjnych stanowią źródła wtórne, do których należą odpady z rolnictwa, np. pozostałości poźniwne (śruta słomiana); z gospodarki leśnej (trociny, wióry, ścinki, odpady z kory, liście) z przetwórstwa produktów roślinnych (wytłoki, wysłodki, łuski ryżu, łupiny orzechów, sojowe i słonecznikowe, kolby kukurydzy). Źródłami trzeciorzędowymi są odpady organiczne pochodzące z zakładów komunalnych, odpady ulegające biodegradacji z pielęgnacji terenów zielonych, suszony obornik, makulatura.

Celuloza jest liniowym homopolimerem zbudowanym z kilkunastu do kilkuset tysięcy jednostek β -D-anhydroglukopiranozy, które są połączone wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Równolegle ułożone względem siebie łańcuchy celulozowe upakowane są w mikrofibrille celulozowe, które są stabilizowane wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi i oddziaływaniami van der Waalsa. Struktura włókien celulozowych ma charakter krystaliczny w wyniku obecności rozległych wiązań wodorowych. Struktura krystaliczna włókien celulozowych czyni lignocelulozę wysoce odporną na ataki enzymów hydrolytycznych. Regiony krystaliczne celulozy cechują się wysokim uporządkowaniem w przeciwieństwie do regionów amorficznych. Amorficzne mikrowłókna celulozowe wykazują zwiększoną podatność na degradację enzymatyczną.

Hemicelulozy to rozgałęzione heteropolimery, które charakteryzują się niższą masą cząsteczkową niż celuloza. Składają się z pentoz (np. ksylozy i arabinozy), heksoz (np. mannozy, galaktozy) i kwasów uranowych (np. kwas glukuronowy). Obecność rozgałęzionych łańcuchów bocznych i amorficzny charakter sprawiają, że polimer ten jest bardziej podatny na hydrolizę niż celuloza. Hemicelulozy pogrupowane są na ksylany, ksyloglukany, mannany i glukomannany. Wyróżnia się również inne typy hemiceluloz, jak arabinogalaktan, galaktoglukomannan, arabinoglukuronoksylan i glukuronoksylan.

Lignina jest bezpostaciowym polimerem z grupy związków aromatycznych. Struktura ligniny zawiera wiele grup funkcyjnych, np. hydroksylowe i karbonylowe, nadających jej wysoką polarność. Struktura ligniny zawiera liczne, nieulegające hydrolizie wiązania C-C i C-O-C, które utrudniają delignifikację. Lignina wykazuje oporność na degradację chemiczną i biologiczną, blokując enzymom hydrolytycznym dostęp do polisacharydów.

Wiele rozwiązań pokazuje skuteczne ekonomicznie koncepcje wykorzystania lignocelulozy w bio-refineriach (de Maria P. *Industrial Biorenewables: A Practical Viewpoint*. Isted. New York: Wiley; 2016.). Pełna waloryzacja lignocelulozy będzie decydującą korzyścią ekonomiczną i ekologiczną. Wydzielenie i waloryzacja wszystkich trzech grup polimerów (ligniny, celulozy i hemicelulozy) może być ukierunkowana na szeroki zakres zastosowań, takich jak biopochodne paliwa, chemikalia i materiały. W ostatnich latach dokonano szczególnego postępu w waloryzacji ligniny przy jednoczesnym wykorzystaniu polisacharydów (Rinaldi R, Jastrzębski R, Clough MT, Ralph J, Kennema M, Bruijninx PC A, et al. *Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis*. Angew

Chemie. 2016; 55:8164–215; Yoo CG, Meng X, Pu Y, Ragauskas AJ. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: a comprehensive review. *Bioresour Technol.* 2020; 301:122784). Chociaż pożądane jest efektywne frakcjonowanie i późniejsza waloryzacja składników, zdolność do skutecznego recyklingu wody, rozpuszczalników i katalizatorów stosowanych w obróbce wstępnej jest również kluczowa dla opłacalności ekonomicznej. Aby obejść te problemy, technologia OrganoCat stworzona przez Weidener et al. (Weidener et al., Lignocellulose Fractionation Using Recyclable Phosphoric Acid: Lignin, Cellulose, and Furfural Production, *ChemSusChem* 4, 2021, 909–916) wykorzystuje kwas organiczny jako katalizator do łagodnej hydrolizy amorficznych, nie celulozowych polimerów cukrowych w temperaturze 125–160°C, minimalizując degradację monosacharydów, taką jak dehydratacja i późniejsza oligomeryzacja. Lignina jest ekstrahowana in situ do drugiej fazy przy użyciu rozpuszczalnika 2-etylotetrahydrofuranu (2-MTHF), jest usuwana z fazy reaktywnej, aby ograniczyć reakcje kondensacji. Miazga, wzbogacona w celulozę, pozostaje w postaci stałej w fazie wodnej, może zostać odfiltrowana i w ten sposób odzyskana. Trzy powstałe strumienie produktów, strumień celulozowy, strumień hemicelulozowy, czyli strumień hydrolizowanych cukrów prostych oraz lignina mogą być rozdzielone, a woda, rozpuszczalnik i katalizator poddane recyklingowi (vom Stein T, Grande PM, Kayser H, Sibilla F, Leitner W, Dominguez de Maria P. From biomass to feedstock: one-step fractionation of lignocellulose components by the selective organic acid-catalyzed depolymerization of hemicellulose in a biphasic system. *Green Chem.* 2011; 13:1772; Grande PM, Vieil J, Theysen N, Marquardt W, de Maria P, Leitner W. Fractionation of lignocellulosic biomass using the OrganoCat process. *Green Chem.* 2015; 17:3533–9; Weidener D, Klose H, Leitner W, Schurr U, Usadel B, de Maria P, et al. One-Step Lignocellulose Fractionation by using 2,5-Furandicarboxylic Acid as a Biogenic and Recyclable Catalyst. *ChemSusChem.* 2018; 11:2051–6). Zbadano związek pomiędzy składem ściany roślinnej dziesięciu różnych materiałów lignocelulozowych i jego roli w kwaśnej obróbce wstępnej, z wykorzystaniem procesu OrganoCat jako prototypowego podejścia dla pełnej waloryzacji, oznaczając aspekty takie jak degradacja enzymatyczna miazgi po obróbce wstępnej, hydroliza hemicelulozy oraz wydajność i jakość ligniny. W pracach nad procesem OrganoCat przeprowadzono kompleksową charakterystykę składu i struktury polisacharydów i ligniny, w celu dostarczenia informacji o ich cechach strukturalnych, określono skład odpowiednich frakcji strumienia lignocelulozowego. W pracach nad procesem OrganoCat nie rozpatrywano możliwości wykorzystania mieszaniny polisacharydów w katalitycznym pozyskiwaniu cennych związków chemicznych takich jak np. kwasy karboksylowe.

W stanie techniki można znaleźć opisy rozwiązań dotyczących otrzymywania związków chemicznych z materiału lignocelulozowego.

Z opisu patentowego **PL236526** znany jest sposób otrzymywania furfuralu z materiału lignocelulozowego w postaci słomy żytniej, polegający na impregnacji tego materiału przy użyciu kwasu siarkowego, następnie jego hydrolizie kwasowej i dehydratacji w autoklawie w podwyższonej temperaturze oraz oddzieleniu supernatantu zawierającego furfural z pozostałości po hydrolizie. Według tego wynalazku słomę żytnią rozdrobnioną na cząstki o wymiarach 0,2–15 mm nawilża się 1–10% roztworem wodnym kwasu siarkowego użytym w ilości 10–15 cm³/g rozdrobnionej słomy, w temperaturze pokojowej (20–25°C) w czasie 5–15 minut okresowo ją mieszając, po czym nawilżoną słomę poddaje się w autoklawie hydrolizie kwasowej i dehydratacji w temperaturze 121°C w czasie 60–120 minut, a następnie z pozostałości po hydrolizie oddziela się supernatant zawierający furfural w drodze ochłodzenia do temperatury pokojowej i odwirowania tej pozostałości.

W opisie patentowym **EP2537841** ujawniono technologię ciągłego, kilkietapowego wytwarzania furfuralu oraz kwasu lewulinowego z biomasy przy użyciu katalizy homogenicznej, która polega na wstępnej obróbce biomasy, następnie jej hydrolizie i dehydratacji oraz oddzieleniu furfuralu oraz kwasu lewulinowego z pozostałości po hydrolizie. W etapie wstępnej obróbki biomasy prowadzonej w temperaturze 180–230°C pod zwiększonym ciśnieniem w czasie od 5 sekund do 3 minut, stosuje się kwas siarkowy jako katalizator. Z opisu patentowego **PL87185** znany jest sposób jednoczesnego wytwarzania furfuralu, kwasu lewulinowego i nawozu humusowo-azotowego z odpadkowych materiałów roślinnych, takich jak trociny z drewna liściastego, kora bukowa i odpady roślin jednorocznych, polegający na impregnacji materiału roślinnego 0,5–5,0% roztworem kwasu siarkowego i następnie jego hydrolizie kwasowej i dehydratacji prowadzonej w autoklawie, w obecności difenylaminy jako środka inhibitującego w temperaturze 448–458 K w czasie 120 minut, po czym oddestylowuje się furfural z suchej pozostałości po hydrolizie, ekstrahuje się octanem etylowym kwas lewulinowy, pozostałość po ekstrakcji poddaje się tlenoaminowaniu w temperaturze 413–423 K w czasie 180–300 minut w obecności mocznika lub równoważnej ilości amoniaku oraz powietrza przy początkowym ciśnieniu powietrza 1500–2000 KN/m².

Zgłoszenie patentowe **P.338389** ujawnia sposób rozdzielania kwasu i cukrów, otrzymanych z cieczy pochodzących z kwaśnej hydrolizy materiału zawierającego przynajmniej jeden składnik celulozę i hemicelulozę, obejmujący wprowadzenie cieczy do urządzenia rozdzielającego (jednostki separacyjnej) zawierającego warstwę wymiennicza anionowego lub materiał wykluczania chromatograficznego, w wyniku czego kwas adsorbuje się na materiale chromatograficznym, dając w ten sposób serie pierwszych frakcji zawierających roztwory cukru i późniejsze serie frakcji zawierające roztwory kwasu.

W zgłoszeniu ujawniono również sposób ekonomicznej, wydajnej energetycznie produkcji etanolu ze stałych odpadów miejskich i innych podawanych materiałów wyjściowych.

Z amerykańskiego opisu patentowego **US2013036660** znane jest rozwiązanie, które ujawnia sposoby, układy reaktorów i katalizatory do przekształcania w procesie ciągłym biomasy w paliwa i chemikalia. Wynalazek obejmuje sposoby przekształcania nierozpuszczalnych w wodzie składników biomasy, takich jak hemiceluloza, celuloza i lignina, w lotne oksygenaty C_2+O_{1-2} , takie jak alkohole, ketony, cykliczne etery, estry, kwasy karboksylowe, aldehydy i ich mieszaniny. W niektórych zastosowaniach lotne oksygenaty C_2+O_{1-2} mogą być gromadzone i wykorzystywane jako końcowy produkt chemiczny lub wykorzystywane w dalszych procesach do produkcji paliw płynnych, chemikaliów i innych produktów.

Wynalazek według zgłoszenia **WO2018069168** dotyczy sposobu ekstrakcji celulozy, hemicelulozy i ligniny z lignocelulozy. Wspomniany sposób można przeprowadzić w sposób przyjazny dla środowiska, gdy obejmuje następujące etapy: etap a) wytwarzanie lignocelulozy z biomasy roślinnej; etap b) lignocelulozę kontaktuje się z pierwszą mieszaniną M1 zawierającą wodę i składnik alkaliczny i powstaje pierwsza zawiesina S1, przy czym pierwsza zawiesina S1 zawiera pierwszą substancję stałą F1 i pierwszą fazę ciekłą P1, pierwszą substancję stałą F1 zawierającą surową celulozę oraz pierwszą fazę ciekłą P1 zawierającą hemicelulozę i ligninę; oraz etap c) substancję stałą F1 zawierającą surową celulozę kontaktuje się z drugą mieszaniną M2 zawierającą kwas mrówkowy i wodę oraz ewentualnie kwas octowy, i powstaje druga zawiesina S2, przy czym druga zawiesina S2 zawiera drugą substancję stałą F2 i drugą fazę ciekłą P2, drugą substancję stałą F2 zawierającą czystą celulozę i drugą fazę ciekłą P2 zawierającą hemicelulozę i ligninę.

Wynalazek **CN110028397** dotyczy sposobu hydrotermalnej konwersji celulozy oraz zastosowania kwasu i kwasu Lewisa zawierającego strukturalny katalizator polikwasowy Dawsona do hydrotermalnej konwersji celulozy i wytwarzania kwasu mlekowego. Katalizatorem jest zastąpiony srebrem strukturalny kompozytowy katalizator polikwasowy Dawsona AgxH6-xP2M18O62 (x=1–6). Katalizator stosuje się w hydrotermalnej przemianie celulozy w celu kierunkowego przekształcenia celulozy w kwas mlekowy. Katalizator ma wysoką aktywność; celuloza może być całkowicie przetworzona; wydajność kwasu mlekowego wynosi do 57,8%; a wydajność recyklingu jest wysoka. Cały proces jest wolny od ścieków i gazów odlotowych oraz jest ekologiczny i przyjazny dla środowiska.

Wynalazek **US2013281734** dotyczy sposobu przekształcania biomasy lignocelulozowej lub celulozy przy użyciu trwałych niezeolitowych katalizatorów heterogenicznych na bazie cyny i/lub antymonu, korzystnie rozproszonych na podłożu. Zastosowanie tych katalizatorów umożliwia bezpośrednio otrzymywanie kwasu mlekowego o wysokiej selektywności przy jednoczesnym ograniczeniu produkcji oligosacharydów i rozpuszczalnych polimerów. Wynalazek CN110467526 ujawnia sposób wytwarzania kwasu mlekowego, w którym kwas mlekowy otrzymuje się przez katalizowanie heterogenicznym katalizatorem i zastosowanie lignocelulozy jako surowca. Zgodnie z niniejszym wynalazkiem sposobem można osiągnąć wysoką selektywność i wysoką wydajność kwasu mlekowego.

Wynalazek **CN103657689** ujawnia stały katalizator kwasowy, sposób jego wytwarzania oraz zastosowania stałego katalizatora kwasowego w katalitycznej konwersji biomasy do kwasu mlekowego. Montmorylonit modyfikowany kwasem jest traktowany jako nośnik stałego katalizatora kwasowego; składnik aktywny to składnik wybrany losowo spośród chromu, prazeodymu, lutetu, niobu, ceru, holmu, tulu, gadolinu, samaru, itru, europu, glinu, iterbu, neodymu, erbu, cynku, dysprozu, indu, lantanu, cyny i skandu jony; ilość załadowana składnika aktywnego wynosi od 5% wagowych do 40% wagowych. Zgodnie z metodą przygotowania stałego katalizatora kwasowego, przyjęto tradycyjną metodę wymiany jonowej, a aktywnym składnikiem ładuje się modyfikowany pomocniczo montmorylonit. Metoda przygotowania katalizatora jest prosta; jego stabilność jest wysoka; stały katalizator kwasowy jest przyjazny dla środowiska; nie powoduje zanieczyszczeń; aktywność katalityczna w katalitycznej konwersji różnych biomas do kwasu mlekowego jest wysoka; selektywność jest wysoka; stały katalizator kwasowy jest wygodny do oddzielania i zwracania do obiegu, może być poddawany recyklingowi, ma wysoką stabilność cykliczną i jest zdolny do przeprowadzenia całkowitej konwersji katalitycznej celulozy; a wydajność kwasu mlekowego osiąga 70% lub więcej.

Nieoczekiwanie okazało się, że frakcja hemicelulozowa, pochodząca z odpadowej biomasy lignocelulozowej otrzymywana na przykład w procesie OrganoCat może być źródłem cennych surowców do otrzymywania innych substancji chemicznych, szczególnie kwasów karboksylowych, przy czym proces ich wytwarzania jest prosty w prowadzeniu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania kwasów karboksylowych C1-C3 z mieszaniny cukrów C6 i C5 pochodzącej z odpadowej biomasy lignocelulozowej – frakcji hemicelulozowej przy zastosowaniu metody one-pot. Proces transformacji frakcji celulozowej prowadzony jest przy użyciu katalizatorów heterogenicznych, co rozwiązuje istotny problem zagospodarowania odpadowego materiału, pozwalając na jego zastosowanie jako surowca do produkcji kwasów karboksylowych oraz odzysk katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej i ponowne jego użycie co jest istotne pod względem ekonomicznym. Zastosowanie katalizy heterogenicznej oraz dobór odpowiednich parametrów prowadzenia procesu, tj. czasu, temperatury oraz dopracowanie składu mieszaniny reakcyjnej poprzez określenie udziału poszczególnych węglowodanów w frakcji hemicelulozowej, umożliwia programowane otrzymywanie oczekiwanych substancji chemicznych.

Sposób otrzymywania kwasów karboksylowych z biomasy lignocelulozowej w procesie katalitycznym typu one-pot w reaktorze ciśnieniowym, charakteryzuje się tym, że wodną zawiesinę biomasy lignocelulozowej zawierającą węglowodanową frakcję hemicelulozową, w której znajdują się kwasy uronowe, korzystnie kwas galakturonowy i/lub kwas glukuronowy w ilości do 39% kwasu galakturonowego i do 1,2% kwasu glukuronowego frakcji hemicelulozowej biomasy miesza się z katalizatorem heterogenicznym w stosunku masowym 1:4 katalizatora do roztworu węglowodanów frakcji hemicelulozowej, umieszcza się w reaktorze, a następnie dokładnie miesza, szczelnie zamyka izolując układ reakcyjny od otoczenia. Następnie podgrzewa do temperatury 100–250°C utrzymując układ reakcyjny w podwyższonej temperaturze przez 1–5 h, a po tym czasie obniża się temperaturę układu reakcyjnego do wartości 20–25°C (temperatura pokojowa). Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną rozdziela się w procesie filtracji uzyskując fazę ciekłą, która zawiera mieszaninę kwasów karboksylowych C1–C3, przy czym frakcja hemicelulozowa kierowana do procesu zawiera ksylozę w ilości 55–69%, mannozę w ilości 1–5%, galaktozę w ilości 1–12%, glukozę w ilości 2–9%, ramnozę w ilości 1–3%, a jako katalizator heterogeniczny stosuje się zeolit typu BEA modyfikowany w procesie suszenia i kalcynacji, zeolit typu Na-BEA, żywice jonowymiennie, korzystnie żywice AMBERLYST 15(H) lub DOWEX DRG8(H).

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako biomasę stosuje się biomasę lignocelulozową taką jak drewno bukowe, wyłoczyny z trzciny cukrowej, odpady Eukaliptusowe.

Korzystnie, biomasa kierowana do procesu rozdrabniana jest do wielkości cząstek 2–10 mm.

Korzystnie, źródłem kwasów uronowych jest frakcja hemicelulozowa wyekstrahowana z biomasy lignocelulozowej metodą OrganoCat.

Korzystnie, mieszaninę kwasów karboksylowych C1-C3 stanowi mieszanina kwasów: propionowego, szczawiowego, mlekowego, mrówkowego, lewulinowego, octowego, pirogronowego.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku jako katalizator stosuje się zeolit typu BEA o frakcji 0–0,2 mm, module krzemowym 24,7 oraz zawartości 40 ppm C i 30 ppm Na, przy czym katalizator przed wprowadzeniem do środowiska reakcji został poddany procesowi suszenia w temperaturze 100°C przez 5 h, a następnie został podany procesowi kalcynacji w temperaturze 450°C przez okres 5 h i rozdrobniony.

Korzystnie, jako katalizator stosuje się żywice jonowymiennie AMBERLYST 15(H) lub DOWEX DRG8(H) bez wstępnej aktywacji przed procesem.

Istotą zastosowanej metody jest możliwość programowania produkcji pożądanego kwasu karboksylowego sterując odpowiednio wymienionymi parametrami procesowymi i stosując odpowiedni katalizator. Dodatkowo metoda one-pot pozwala na prowadzenie procesu w jednej aparaturze bez konieczności jej rozbudowy oraz umożliwia skrócenie czasu trwania procesu. Kolejną ważną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że opracowane warunki prowadzenia procesu metodą one-pot mogą, potencjalnie, znaleźć zastosowanie do przekształcenia biomasy w tym frakcji hemicelulozowej do kwasów karboksylowych, niezależnie od źródła pochodzenia biomasy jako odpadu.

W porównaniu ze znanymi sposobami otrzymywania kwasów karboksylowych w drodze hydrolizy kwasowej i dehydratacji w autoklawie, przy użyciu katalizy homogenicznej, sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie kwasów karboksylowych przy użyciu katalizatorów heterogenicznych, które można łatwiej odwirować po procesie i uniknąć kosztownych metod separacji. Sposobem według wynalazku można uzyskać mieszaninę kwasów karboksylowych z selektywnościami do 61% kwasu propionowego,

19% kwasu szczawiowego, 76% kwasu mlekowego, 54% kwasu mrówkowego, 59% kwas lewulinowy, 20% kwas octowy, 99% kwas pirogronowy w mieszaninie przy użyciu zastosowanych parametrów procesowych, czyli w zakresie temperatur 200–250°C, czasu 1–5 h i pod zwiększonym ciśnieniem.

Wynalazek został przedstawiony w przykładach wykonania.

Na rysunkach przedstawiono wyniki określające charakterystykę katalizatorów użytych w sposóbie według wynalazku i tak **fig. 1** ujawnia dyfragram potwierdzający strukturę krystaliczną katalizatora zeolitowego Na-BEA, **fig. 2** przedstawia izotermę adsorpcji i desorpcji azotu z próbki katalizatora Na-BEA, **fig. 3** ujawnia wyniki pomiaru ATR FT-IR (Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera z zastosowaniem sumarycznego współczynnika odbicia światła, *nazwa w języku angielskim* Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared spectroscopy) dla próbki katalizatora zeolitowego Na-BEA, **fig. 4** wyniki analizy DRS UV-VIS (Spektroskopia ultrafioletowo-widoczna z odbiciem rozproszonym, *nazwa w języku angielskim* Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible Spectroscopy) dla katalizatora zeolitowego BEA, **fig. 5** wyniki analizy składu pierwiastkowego zeolitu Na-BEA z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego – SEM (Skaningowa mikroskopia elektronowa, *nazwa w języku angielskim* Scanning Electron Microscopy), **fig. 6** wyniki analizy ATR FT-IR dla katalizatora Amberlyst 15(H), **fig. 7** wyniki analizy ATR FT-IR dla katalizatora – żywicy jonowymiennej o nazwie Dowex DR8G (H).

Badaniom poddano trzy kompozycje biomasy różniące się pochodzeniem drewno bukowe, wycłoczyny z trzciny cukrowej, odpady Eukaliptusa, jak i składem ze względu na etap wmywania frakcji hemicelulozowej z pulpy lignocelulozowej metodą OrganoCat, proces OrganoCat przewiduje 8 etapów wmywania frakcji hemicelulozowej z pulpy lignocelulozowej.

Określono skład kompozycji skierowanych do przetwarzania sposobem według wynalazku, oznaczenie liczbowe określają stosunki masowe składników mieszaniny w odniesieniu do składnika o najmniejszej masie w mg:

Mieszanina 1 – biomasa lignocelulozowa pochodząca z 1 etapu wmywania z procesu OrganoCat zawierająca frakcję hemicelulozową o składzie: ksyloza 27,8: mannoza 2,1: galaktoza 4,9: glukoza 3,8: ramnoza 1,2: kwas galakturonowy 1,0

Mieszanina 2 – biomasa lignocelulozowa pochodząca z 5 etapu wmywania z procesu OrganoCat zawierająca frakcję hemicelulozową o składzie: ksyloza 68,5: mannoza 1,1: galaktoza 3,4: glukoza 9,0: ramnoza 1,0: kwas galakturonowy 17,0

Mieszanina 3 – biomasa lignocelulozowa pochodząca z 8 etapu wmywania z procesu OrganoCat zawierająca frakcję hemicelulozową o składzie: ksyloza 550,2: galaktoza 1,0: glukoza 2,0: kwas glukuronowy 1,1: kwas galakturonowy 35,6

Sposób według wynalazku był prowadzony w reaktorze z wypełnieniem teflonowym. Do układu reakcyjnego każdorazowo wprowadzano 0,1 g katalizatora oraz sporządzono 20 ml wodnego roztworu mieszaniny biomasy, w której stężenie węglowodanów wynosiło 0,125 M.

Przykład 1

Użyto wodny roztwór Mieszaniny 1 w ilości 0,4 g oraz odważono 0,1 g zeolitu typu BEA, który przed wprowadzeniem do środowiska reakcji został odpowiednio przygotowany. Zeolit typu Na-BEA (Clariant) o module krzemowym 24,7 oraz zawartości 40 ppm C i 30 ppm Na został poddany procesowi suszenia w temperaturze 100°C przez 5 h, a następnie procesowi kalcynacji w temperaturze 450°C, przez okres 5 h. Ochłodzony materiał zeolitowy po procesie kalcynacji został rozdrobniony do frakcji o wielkości cząstek poniżej 0,2 mm i w tej postaci wprowadzony do procesu.

Mieszaninę 1 oraz odważony katalizator umieszczono w reaktorze, a następnie układ reakcyjny dokładnie wymieszano. Reaktor wraz z zawartością szczelnie zamknięto oraz rozpoczęto proces podgrzewania układu reakcyjnego. Katalityczny proces konwersji przeprowadzono w temperaturze 180°C przez 5 h pod zwiększonym ciśnieniem. Po tym czasie reaktor ochłodzono do temperatury około 25°C i rozdzielono mieszaninę poreakcyjną poprzez odsączenie katalizatora na filtrze strzykawkowym o średnicy złoza 0,45 µm. Roztwór poreakcyjny poddano analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem RID (HPLC-RID) dokonując identyfikacji produktów powstałych w sposobie według wynalazku. Następnie proces powtórzono przy zastosowaniu katalizatora w postaci żywicy jonowymiennej AMBERLYST 15(H) i kolejny raz powtórzono przy zastosowaniu katalizatora w postaci żywicy jonowymiennej DOWEX DRG8(H), obie żywice w formie wodorowej.

Uzyskane wyniki zostały przedstawione w Tabeli 1.1.

Tabela 1.1

Mieszanka I	Katalizator	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]						
			PI	OA	LA	FA	LE	AC	S-HMF
	Na-BEA	15,86	0,00	12,40	70,62	0,00	0,00	16,98	0,00
	AMBERLYST 15(H)	14,78	0,00	3,25	3,44	0,00	0,00	68,25	25,06
	DOWEX DRG8(H)	20,96	0,00	2,08	2,38	0,00	0,00	95,54	0,00

Sposób według wynalazku przedstawiony w przykładzie nr 1 prowadzi do otrzymania mieszaniny kwasów karboksylowych: kwasu mlekowego, kwasu szczawiowego, kwasu octowego oraz 5-hydroksymetylofurfuralu, przy czym w wyżej ujawnionych warunkach prowadzenia procesu, sposób według wynalazku jest wysoce selektywny w kierunku interesującego technologicznie kwasu mlekowego, zwłaszcza przy zastosowaniu w sposobie według wynalazku katalizatora zeolitowego – Na-BEA.

Określono charakterystykę użytych katalizatorów w celu potwierdzenia ich struktury.

Tabela 1. 2 Właściwości fizykochemiczne zeolitu Na-BEA.

Parametry	Jednostka	Wielkość
Struktura krystaliczna	IUPAC	BEA
Na	ppm	40
C	ppm	30
Si/Al		24,7

Tabela 1.3 Analiza BET dla zeolitu Na-BEA.

Próbka	S _{BET} [m ² /g]	S _{micro}	V _{meso} [cm ³ /g]	V _{p micro} [cm ³ /g]
BEA	515,28	359,47	0,51	0,17

Zeolit typu Na-BEA posiada strukturę krystaliczną bez obecności innych form. Piki charakteryzujące typ zeolitu Na-BEA zaobserwowano dla 8, 21 oraz 22°.

Wykonano analizę izotermy adsorpcji oraz desorpcji azotu dla próbki Na-BEA – fig. 2. Izoterma pokazuje, że badany materiał wykazuje charakter mikroporowaty, oraz można go zakwalifikować jako typ I (według IUPAC). Na podstawie analizy BET określono rozwinięcie powierzchni właściwej katalizatora zeolitowego Na-BEA, która wynosi S_{BET} 515,28 m²/g oraz powierzchnię mikroporów S_{micro} 359,47 m²/g. Dodatkowo scharakteryzowano objętość całkowitą porów V_{meso} 0,51 cm³/g i objętość mikroporów, która wynosi V_{micro} 0,17 cm³/g.

Wykonano pomiar ATR FT-IR, wynik przedstawiono na fig. 3. Z uzyskanych wyników widać, że występujące pasmo absorpcyjne w zakresie długości fali 3900–3200 cm⁻¹ można przypisać drganiom rozciągającym grup -OH. Zaobserwowano pasmo przy długości fali 1653 cm⁻¹, które określono jako pasmo zginające, charakterystyczne dla obecności wody zeolitowej w badanej próbce. Obecność intensywnego pasma przy długości fali 1065 cm⁻¹ można przypisać asymetrycznym drganiom rozciągającym SiO₄ i AlO₄. Z kolei symetryczne drgania rozciągające dla SiO₄ i AlO₄ zaobserwowano przy długości fali 797 cm⁻¹.

Na podstawie wykonanej analizy spektroskopowej UV-VIS dla zeolitu BEA fig. 4, zaobserwowano pasmo przy długości fali 259 nm, które pochodzi od szkieletu zeolitu i związane jest z obecnością Si-BEA.

Wykonano również mikrofotografię powierzchni katalizatora zeolitowego przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego – SEM wraz z wykonaniem analizy składu pierwiastkowego zeolitu Na-BEA przy udziale detektora EDS – rentgenowskiej spektroskopii energodispersyjnej – fig. 5. Na podstawie składu pierwiastkowego można zaobserwować obecność pierwiastków, takich jak: krzem, glin, tlen, sód oraz węgiel. W przypadku węgla jego obecność wiązana jest z przygotowaniem próbki do analizy składu pierwiastkowego i nie jest związana ze strukturą zeolitu. Pozostałe pierwiastki stanowią budulec zeolitu, a niewielka ilość sodu potwierdza, że materiał został w większym stopniu oczyszczony z tego metalu alkalicznego wraz z uzyskaniem formy wodorowej.

Dla materiału Amberlyst 15(H) wyniki wykonanej analizy spektroskopowej ATR FT-IR przedstawiono na rysunku fig. 6. Szeroki pik przy długości fali 3414 cm⁻¹ można przypisać drganiom rozciągającym grup -OH zawartych w szczepionych grupach -SO₃H obecnych w szkielecie poli(styreno-co-diwinylbenzenowym). Słaby pik przy długości fali 2931 cm⁻¹ pochodzi od asymetrycznych drgań C-H w rozciągających grupach -CH₂-. Obecne piki przy długości fali 1708–1413 cm⁻¹, oraz przy długości fali 902–673 cm⁻¹ są charakterystyczne dla drgań pochodzących od szkieletu pierścienia benzenu, oraz

drgań zginających obecnych poza płaszczyzną grup C-H podstawionych w pierścieniu benzenowo-styrenowym. Przypisane pikom długości fali 1128 cm^{-1} i 1033 cm^{-1} określają symetryczne oraz asymetryczne drgania rozciągające pochodzące od grupy $-\text{SO}_3$. Dodatkowo zaobserwowano pasmo przy długości fali 1004 cm^{-1} można przypisać obecności centrów Brønsteda, które związane są ze strukturą żywicy w postaci jonów H^+ .

Dla żywicy jonowymiennej o nazwie Dowex DR8G (H) wykonano analizę spektroskopową ATR FT-IR, a jej wyniki przedstawiono na rysunku fig. 7. Zaobserwowano charakterystyczne pasma odpowiadające obecności charakterystycznych grup oraz obecności pierścienia benzenu, które potwierdzają strukturę tego materiału. W pierwszej kolejności można zaobserwować szerokie pasmo przy długości fali 3409 cm^{-1} , które pochodzi od drgań rozciągających grupy $-\text{OH}$. Słabe pasmo przy długości fali 2925 cm^{-1} pochodzi od asymetrycznych drgań rozciągających należących do wiązań C-H związanych ze szkieletem usieciowanego polistyrenu stanowiącego budulec żywicy jonowymiennej. Zaobserwowano również pasmo przy długości fali 1414 cm^{-1} , które przypisano do rozciągających, asymetrycznych drgań grupy metylenowej $-\text{CH}_2$. Z kolei pasmo przy długości fali 829 cm^{-1} pochodzi od 1,4-dipodstawionych pierścieni benzenowych obecnych w szkielecie żywicy styrenowo-diwinylbenzenowej. Niewielkie pasmo przy długości fali 1128 cm^{-1} można przypisać do symetrycznych drgań rozciągających, należących do grupy $-\text{SO}_3$. Brak pasma przy długości fali 1035 cm^{-1} , a pojawienie się pasma przy długości fali 1000–1008 cm^{-1} może być związane z pojawieniem się centrów Brønsteda w postaci jonów H^+ .

Przykład 2

Wodny 0,125 M roztwór Mieszaniny 2 w ilości 0,4 g oraz 0,1 g zeolitu typu Na-BEA, wcześniej podany suszeniu i kalcynacji jak w przykładzie 1 umieszczono w reaktorze, a następnie dokładnie wymieszano. Autoklaw wraz z zawartością szczelnie zamknięto i rozpoczęto proces podgrzewania układu reakcyjnego. Proces katalityczny przeprowadzono w temperaturze 180°C przez 5 h pod zwiększonym ciśnieniem. Po tym czasie autoklaw ochłodzono do temperatury 25°C i rozdzielono mieszaninę poreakcyjną poprzez odsączenie katalizatora na filtrze strzykawkowym o średnicy złoża 0,45 μm . Roztwór poreakcyjny poddano następnie analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem RID (HPLC-RID) dokonując identyfikacji produktów powstałych wzorcowymi sposobie według wynalazku.

Następnie proces powtórzono przy zastosowaniu katalizatora w postaci żywicy jonowymiennej AMBERLYST 15(H) i kolejny raz powtórzono przy zastosowaniu katalizatora w postaci żywicy jonowymiennej DOWEX DRG8(H), obie żywice w formie wodorowej.

Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 2.1.

Tabela 2.1

Mieszanina 2	Katalizator	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]						
			PI	OA	LA	FA	LE	AC	5-HMF
	Na-BEA	39,04	0,00	3,00	24,95	0,00	0,00	72,05	0,00
	AMBERLYST 15(H)	18,64	0,00	5,45	4,25	0,00	0,00	83,88	6,43
	DOWEX DRG8(H)	15,39	0,00	0,00	3,49	0,00	0,00	96,52	0,00

Proces konwersji mieszaniny węglowodanów prowadzi do otrzymania mieszaniny kwasów karboksylowych: kwasu szczawiowego, octowego oraz 5-HMF. W tych warunkach procesowych najwięcej interesującego technologicznie kwasu mlekowego uzyskano dla katalizatora zeolitowego, Na-BEA.

Przykład 3

Użyto wodny roztwór 0,125 M Mieszaniny 3 w ilości 0,4 g, oraz odważono 0,1 g zeolitu typu Na-BEA, który wcześniej osuszono i poddano kalcynacji jak w przykładzie 1. Mieszaninę 3 oraz odważony katalizator umieszczono w autoklawie, a następnie dokładnie wymieszano. Autoklaw wraz z zawartością szczelnie zamknięto oraz rozpoczęto proces podgrzewania. Katalityczny proces konwersji prowadzono w temperaturze 180°C przez 5 h pod zwiększonym ciśnieniem. Po tym czasie autoklaw ochłodzono do temperatury 25°C i rozdzielono mieszaninę poreakcyjną w procesie filtracji, poprzez odsączenie katalizatora na filtrze strzykawkowym o średnicy złoża 0,45 μm . Tak uzyskany roztwór poreakcyjny poddano analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem RID (HPLC-RID) dokonując identyfikacji produktów powstałych w sposobie według wynalazku.

Następnie proces powtórzono przy zastosowaniu katalizatora w postaci żywicy jonowymiennej AMBERLYST 15(H) i kolejny raz powtórzono przy zastosowaniu katalizatora w postaci żywicy jonowymiennej DOWEX DRG8(H), obie żywice w formie wodorowej.

Na podstawie wyników analizy HPLC-RID określono konwersję Mieszaniny 3 oraz selektywność produktów obecnych w mieszaninie poreakcyjnej.

Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 3.1.

Tabela 3.1

Mieszanina 3	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]						
Katalizator		PI	OA	LA	FA	LE	AC	5-HMF
Na-BEA	100	0	0	0	0	0	100	0
AMBERLYST 15(H)	1,11	0	100	0	0	0	0	0
DOWEX DRG8(H)	14,181	0	0	0	0	0	100	0

Otrzymano mieszaninę kwasów karboksylowych: kwasu szczawiowego, octowego oraz 5-HMF. W tych warunkach procesowych najwięcej interesującego technologicznie kwasu octowego uzyskano dla katalizatorów: zeolitowego – Na-BEA oraz żywicy jonowymiennej – DOWEX DRG8(H).

Przykład 4

Wodny roztwór 0,125 M Mieszaniny 1 w ilości 0,4 g, oraz odważono 0,1 g zeolitu typu Na-BEA., wcześniej osuszonego i kalcynowanego jak w przykładzie 1. Mieszaninę 1 oraz odważony katalizator umieszczono w autoklawie, a następnie dokładnie wymieszano. Autoklaw wraz z zawartością szczelnie zamknięto oraz umieszczono w medium grzewczym – suszarce laboratoryjnej. Proces katalityczny przeprowadzono w temperaturze 200°C przez 1 h pod zwiększonym ciśnieniem. Po tym czasie autoklaw ochłodzono do temperatury 25°C i rozdzielono mieszaninę poreakcyjną poprzez odsączenie katalizatora przy zastosowaniu filtra strzykawkowego o średnicy złoża 0,45 µm.

Następnie proces powtórzono wydłużając czas prowadzenia procesu katalitycznego do 2 godzin i jeszcze raz prowadząc proces katalityczny przez 5 godzin w temperaturze 200°C. Potem powtórzono sposób z tego przykładu dla Mieszaniny 2 i następnie Mieszaniny 3.

W kolejnych powtórzeniach zastosowano katalizator w postaci żywicy jonowymiennej AMBERLYST 15(H), a następnie katalizator w postaci żywicy jonowymiennej DOWEX DRG8(H).

Dla każdego katalizatora proces katalityczny prowadzono w temperaturze 200°C i przez okres kolejno 1 godziny, 2 godzin i 5 godzin, kolejno poddając procesowi Mieszaninę 1, 2, i 3. Uzyskane roztwory poreakcyjne poddano analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem RID (HPLC-RID) dokonując identyfikacji produktów powstałych w prowadzonych procesach.

Na podstawie uzyskanych wyników z analizy HPLC-RID określono konwersję Mieszaniny 1, 2 i 3 oraz selektywność produktów obecnych w mieszaninie poreakcyjnej. Rezultaty przedstawiono w Tabelach 4.1–4.3.

Proces konwersji mieszaniny węglowodanów prowadzi do otrzymania mieszaniny kwasów karboksylowych: kwasu szczawiowego, octowego oraz 5-HMF. W tych warunkach procesowych najwięcej interesującego technologicznie kwasu mlekowego uzyskano dla katalizatora zeolitowego, Na-BEA, dla wszystkich mieszanin cukrów, najwięcej dla Mieszaniny 1.

Tabela 4.1

Mieszanina 1	Czas procesu [h]	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]							
Katalizator			PA	OA	LA	FA	LE	AC	PI	5-HMF
Na-BEA	1	10,12	10,09	0,00	89,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	76,15	0,00	42,77	0,00	0,00	0,00	0,00	57,23	0,00
	5	15,73	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AMBERLYST 15(H)	1	69,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
	2	78,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
	5	100,00	0,00	2,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DOWEX DRG8(H)	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	86,25	1,07	11,85	0,00	0,00	0,00	0,00	87,09	0,00
	5	33,58	0,00	11,16	35,41	0,00	0,00	5,84	0,00	0,00

Tabela 4.2

Mieszana 2	Czas procesu [h]	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]								
Katalizator			PA	OA	LA	FA	LE	AC	PI	5-HMF	
Na-BEA	1	2,71	0,00	0,00	18,96	0,00	0,00	0,00	0,00	81,04	0,00
	2	46,22	0,00	1,79	38,63	0,00	0,00	0,00	0,00	59,58	0,00
	5	98,49	0,00	0,00	28,42	0,00	0,00	0,00	0,00	71,58	0,00
AMBERLYST 15(H)	1	0,24	0,00	61,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	38,38
	2	12,26	0,00	1,82	0,00	2,39	47,69	0,00	10,71	0,00	0,00
	5	23,44	0,00	1,82	0,00	2,39	47,69	0,00	10,71	0,00	0,00
DOWEX DRG8(H)	1	63,53	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	7,14	88,66	0,00	0,00	11,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	33,98	0,00	8,33	3,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 4.3

Mieszana 3	Czas procesu [h]	Konwersja surowca [%]	FUR	Selektywność [%]								
Katalizator				PA	OA	LA	FA	LE	AC	PI	5-HMF	
Na-BEA	1	0,45	2,57	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
	2	47,24	0,00	0,00	3,02	38,88	0,00	0,00	0,00	0,00	55,53	0,00
	5	98,49	0,00	0,00	0,00	28,42	0,00	0,00	0,00	0,00	71,58	0,00
AMBERLYST 15(H)	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	11,98	0,00	0,00	6,17	1,32	18,86	73,66	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	23,44	0,00	0,00	1,82	0,00	2,39	47,69	0,00	10,71	0,00	0,00
DOWEX DRG8(H)	1	0,56	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
	2	10,95	0,00	0,00	6,98	0,00	0,00	93,02	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	33,98	0,00	0,00	8,33	3,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Przykład 5

Proces prowadzono według schematu określonego w przykładzie nr 4, przy czym w każdym powtórzeniu mieszaninę reakcyjną podgrzewano do temperatury 220°C.

Uzyskane roztwory poreakcyjne poddano analizie metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej z detektorem RID (HPLC-RID) dokonując identyfikacji produktów powstałych w prowadzonych procesach.

Na podstawie uzyskanych wyników z analizy HPLC-RID określono konwersję Mieszany 1, 2 i 3 oraz selektywność produktów obecnych w mieszaninie poreakcyjnej. Rezultaty przedstawiono w Tabelach 5.1–5.3.

Tabela 5.1

Mieszana 1	Czas procesu [h]	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]									
Katalizator			FUR	DHA	PA	OA	LA	TA	LE	AC	PI	5-HMF
Na-BEA	1	64,57	0,00	0,00	4,04	1,17	0,00	0,00	0,00	0,00	94,79	0,00
	2	100,00	11,10	74,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,34	0,00
	5	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	36,30	17,89	13,65	0,00	0,00	32,17
AMBERLYST 15(H)	1	81,79	0,00	0,00	0,00	0,33	0,51	0,00	0,00	0,00	99,16	0,00
	2	100,00	19,04	46,45	0,00	4,43	16,95	4,63	8,51	0,00	0,00	0,00
	5	62,07	0,00	0,00	0,00	23,99	5,14	23,94	41,48	0,00	5,46	0,00
DOWEX DRG8(H)	1	69,79	0,00	0,00	5,25	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	94,47	0,00
	2	100,00	8,91	21,96	0,00	1,53	54,58	2,80	6,54	0,00	0,00	0,00
	5	91,24	0,00	0,00	0,00	3,60	94,71	0,00	0,00	0,00	1,69	0,00

Tabela 5.2

Mieszanka 2 Katalizator	Czas procesu [h]	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]									
			FUR	DHA	PA	OA	LA	FA	LE	AC	PI	5-HMF
Na-BEA	1	53,18	0,00	10,86	6,04	1,31	37,99	0,00	0,00	0,00	43,80	0,00
	2	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	57,65	4,78	6,30		14,82	16,45
	5	65,60	0,00	12,55	0,00	0,00	19,85	0,00	7,90	3,16	16,95	0,00
AMBERLYST 15(H)	1	71,12	0,00	0,00	24,07	0,52	0,00	0,51	0,00	0,00	74,90	0,00
	2	100,00	16,44	24,6	0,00	2,24	48,93	3,12	4,67	0,00	0,00	0,00
	5	90,13	0,00	0,00	0,00	6,58	5,38	8,06	14,78	2,75	2,68	0,00
DOWEX DRG8(H)	1	84,53	0,00	0,00	29,72	0,00	0,00	1,33	0,00	0,00	65,21	0,00
	2	100,00	13,32	16,10	0,00	2,13	57,22	4,71	6,52		0,00	0,00
	5	99,27	0,00	4,66	0,00	6,70	76,88	0,00	11,76	0,00	0,00	0,00

Tabela 5.3

Mieszanka 3 Katalizator	Czas procesu [h]	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]									
			FUR	DHA	PA	OA	LA	FA	LE	AC	PI	5-HMF
Na-BEA	1	56,97	0,00	7,78	10,67	0,00	39,53	0,00	0,00	0,00	39,19	0,00
	2	100,00	0,00	4,39	0,00	0,00	62,63	6,97	7,32	0,00	18,69	0,00
	5	73,38	0,00	6,85	22,51	0,62	23,18	0,00	4,71	2,15	39,38	0,59
AMBERLYST 15(H)	1	79,85	0,00	0,20	8,60	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	90,83	0,00
	2	100,00	4,17	11,27		3,50	76,47	2,49	2,11	0,00	0,00	0,00
	5	47,92	0,00	17,07	0,00	23,57	10,52	0,00	0,00	0,00	48,84	0,00
DOWEX DRG8(H)	1	1,46	0,00	0,00	0,00	47,06	13,75	0,00	0,00	0,00	39,19	0,00
	2	100,00	13,45	36,76		5,87	24,45	11,13	8,34	0,00	0,00	0,00
	5	64,31	0,00	0,00	0,00	19,08	25,70	0,00	4,97	0,00	39,58	10,67

Przykład 6

Proces prowadzono według schematu określonego w przykładzie nr 4 przy czym w każdym powtórzeniu mieszaninę reakcyjną podgrzewano do temperatury 250°C.

Uzyskane roztwory poreakcyjne poddano analizie metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej z detektorem RID (HPLC-RID). Dokonując identyfikacji produktów powstałych w prowadzonych procesach.

Na podstawie uzyskanych wyników z analizy HPLC-RID określono konwersję Mieszanki 1, 2 i 3 oraz selektywność produktów obecnych w mieszaninie poreakcyjnej. Rezultaty przedstawiono w Tabelach 6.1–6.3.

Tabela 6.1

Mieszanka 1 Katalizator	Czas procesu [h]	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]							
			DHA	PA	OA	LA	FA	LE	AC	5-HMF
Na-BEA	1	79,41	7,68	0,00	0,00	45,76	9,07	25,64	11,20	0,00
	2	45,70	0,00	0,00	2,70	49,74	26,45	7,99	13,12	0,00
	5	38,64	0,00	7,76	0,00	0,00	54,28	23,39	14,58	0,00
AMBERLYST 15(H)	1	68,82	0,00	2,83	1,53	70,59	0,97	22,69	1,39	0,00
	2	73,93	0,00	60,94	11,34	1,92	4,33	15,46	6,01	0,00
	5	100	0,00	24,87	4,95	33,19	28,64	8,35	0,00	0,00
DOWEX DRG8(H)	1	79,00	2,05	1,40	0,46	75,25	1,25	19,12	0,47	0,00
	2	52,53	0,00	33,57	11,13	32,21	5,90	7,63	9,56	0,00
	5	100	0,00	1,62	6,64	73,28	8,57	9,89	0,00	0,00

Tabela 6.2

Mieszanka 2 Katalizator	Czas procesu [h]	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]							
			FUR	PA	OA	LA	FA	LE	AC	5- HMF
Na-BEA	1	74,16	7,31	2,41	0,71	44,99	10,31	25,95	8,32	0,00
	2	45,70	0,00	0,00	2,70	49,74	26,45	7,99	13,12	0,00
	5	42,39	0,00	13,73	0,00	0,00	46,08	19,26	20,93	0,00
AMBERLYST 15(H)	1	59,98	0,00	0,00	1,32	64,09	0,00	34,59	0,00	0,00
	2	81,92	0,00	27,60	19,19	3,77	7,36	27,77	14,29	0,00
	5	88,28	0,00	32,97	0,00	8,25	7,21	23,47	0,00	0,00
DOWEX DRG8(H)	1	56,59	0,00	1,08	0,81	86,95	0,00	10,56	0,60	0,00
	2	66,99	0,00	0	8,61	18,21	4,47	36,43	10,26	0,00
	5	92,65	0,00	5,45	0,00	5,77	5,04	47,62	0,00	0,00

Tabela 6.3

Mieszanka 3 Katalizator	Czas procesu [h]	Konwersja surowca [%]	Selektywność [%]							
			DHA	PA	OA	LA	FA	LE	AC	5- HMF
Na-BEA	1	79,72	7,76	2,87	1,21	41,40	12,73	21,40	12,64	0,00
	2	59,89	0,00	0,00	0,00	0,00	13,50	59,75	26,75	0,00
	5	36,00	0,00	6,57	0,00	36,71	41,66	15,06	0,00	0,00
AMBERLYST 15(H)	1	68,35	0,00	0,00	2,22	55,67	1,45	39,47	1,19	0,00
	2	81,92	0,00	27,60	19,2 0	3,78	7,36	27,78	14,29	0,00
	5	73,13	0,00	17,45	0,00	17,06	7,15	22,67	0,00	0,00
DOWEX DRG8(H)	1	69,95	0,00	0,00	0,98	57,72	0,00	41,30	0,00	0,00
	2	66,99	0,00	0,00	8,61	18,21	4,47	36,43	10,26	0,00
	5	56,77	0,00	7,12	0,00	30,63	9,76	29,35	0,00	0,00

Przykład 7

Użyto wodny 0,125 M roztwór Mieszanki 1 w ilości 0,4 g oraz odważono 0,1 g zeolitu typu Na-BEA, wcześniej osuszonego i kalcynowanego jak w przykładzie 1. Mieszaninę 1 oraz odważony katalizator umieszczono w autoklawie, a następnie dokładnie wymieszano. Autoklaw wraz z zawartością szczelnie zamknięto i rozpoczęto proces podgrzewania układu reakcyjnego. Proces katalityczny prowadzono w temperaturze 100°C przez 1 h pod zwiększonym ciśnieniem. Po tym czasie autoklaw ochłodzono do temperatury około 25°C i rozdzielono mieszaninę poreakcyjną poprzez odsączenie katalizatora stosując filtr strzykawkowy o średnicy złoża 0,45 µm. Roztwór poreakcyjny poddano analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem RID (HPLC-RID) dokonując identyfikacji produktów powstałych wzorcowymi sposobie według wynalazku.

Następnie proces powtórzono przy zastosowaniu katalizatora w postaci żywicy jonowymiennej AMBERLYST 15(H) i kolejny raz powtórzono przy zastosowaniu katalizatora w postaci żywicy jonowymiennej DOWEX DRG8(H), obie żywice w formie wodorowej.

Potem powtórzono sposób z tego przykładu dla Mieszanki 2 i Mieszanki 3.

Na podstawie wyników analizy HPLC-RID określono konwersję Mieszanki 1, 2, 3 oraz selektywność produktów obecnych w mieszaninie poreakcyjnej. Rezultaty przedstawiono w Tabelach 7.1–7.3.

Proces konwersji mieszaniny węglowodanów w temperaturze 100°C przez 1 h jest nieznaczny i nie prowadzi do otrzymania mieszaniny kwasów karboksylowych, wyjątkiem bardzo niewielkiej konwersji Mieszanki 1 do kwasu mlekowego na katalizatorze AMBERLYST 15(H).

Tabela 7.1

Mieszanka 1	Konwersja	Selektywność [%]						
Katalizator	surowca [%]	PI	OA	LA	FA	LE	AC	5-HMF
Na-BEA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AMBERLYST 15(H)	1,58	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DOWEX DRG8(H)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 7.2

Mieszanka 2	Konwersja	Selektywność [%]						
Katalizator	surowca [%]	PI	OA	LA	FA	LE	AC	5-HMF
Na-BEA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AMBERLYST 15(H)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DOWEX DRG8(H)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 7.3

Mieszanka 3	Konwersja	Selektywność [%]						
Katalizator	surowca [%]	PI	OA	LA	FA	LE	AC	5-HMF
Na-BEA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AMBERLYST 15(H)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DOWEX DRG8(H)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Wykaz oznaczeń użytych w tabelach dla określenia produktów, które powstają w sposobie według wynalazku:

- LA – kwas mlekowy,
- AC – kwas octowy,
- PA – kwas propionowy,
- PI – kwas pirogronowy,
- LE – kwas lewulinowy,
- FA – kwas mrówkowy,
- OA – kwas szczawiowy,
- 5-HMF – 5-hydroksymetylofurfural,
- FUR – furfural,
- DHA – dihydroksyaceton.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasów karboksylowych z biomasy lignocelulozowej w procesie katalitycznym typu one-pot w reaktorze ciśnieniowym, **znamienny tym**, że wodną zawiesinę biomasy lignocelulozowej zawierającą węglowodanową frakcję hemicelulozową w której znajdują się kwasy uranowe, korzystnie kwas galakturonowy i/lub kwas glukuronowy w ilości do 39% kwasu galakturonowego i do 1,2% kwasu glukuronowego frakcji hemicelulozowej biomasy miesza się z katalizatorem heterogenicznym w stosunku masowym 1:4 katalizatora do roztworu węglowodanów frakcji hemicelulozowej, umieszcza się w autoklawie, a następnie dokładnie miesza, szczelnie zamyka izolując układ reakcyjny od otoczenia, podgrzewa do temperatury 100–250°C utrzymując układ reakcyjny w podwyższonej temperaturze przez 1–5 h, następnie obniża się temperaturę układu reakcyjnego do wartości 20–25°C (temperatura pokojowa), a potem układ reakcyjny rozdziela się w procesie filtracji uzyskując fazę ciekłą, która zawiera mieszaninę kwasów karboksylowych C1–C3, przy czym frakcja hemicelulozowa kierowana do procesu zawiera ksylozę w ilości 55–69%, mannozę w ilości 1–5%, galaktozę w ilości 1–12%, glukozę w ilości 2–9%, ramnozę w ilości 1–3%, a jako katalizator heterogeniczny

- stosuje się zeolit typu BEA modyfikowany w procesie suszenia i kalcynacji, zeolit typu Na-BEA, żywice jonowymienne, korzystnie żywice AMBERLYST 15(H) lub DOWEX DRG8(H).
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako biomasę stosuje się biomasę lignocelulozową taką jak drewno bukowe, wyłoczyny z trzciny cukrowej, odpady Eukaliptusowe.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że biomasa rozdrabniana jest do wielkości cząstek 2–10 mm.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że źródłem kwasów uranowych jest frakcja hemicelulozowa wyekstrahowana z biomasy lignocelulozowej metodą OrganoCat.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę kwasów karboksylowych C1–C3 stanowi mieszanina kwasów: propionowego, szczawiowego, mlekowego, mrówkowego, lewulinowego, octowego, pirogronowego.
 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się zeolit typu BEA o frakcji 0–0,2 mm, module krzemowym 24,7 oraz zawartości 40 ppm C i 30 ppm Na, przy czym katalizator przed wprowadzeniem do środowiska reakcji został poddany procesowi suszenia w temperaturze 100°C przez 5 h, a następnie został podany procesowi kalcynacji w temperaturze 450°C przez okres 5 h i rozdrobniony.
 7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się żywice jonowymienne AMBERLYST 15(H) lub DOWEX DRG8(H) bez wstępnej aktywacji przed procesem.

Rysunki

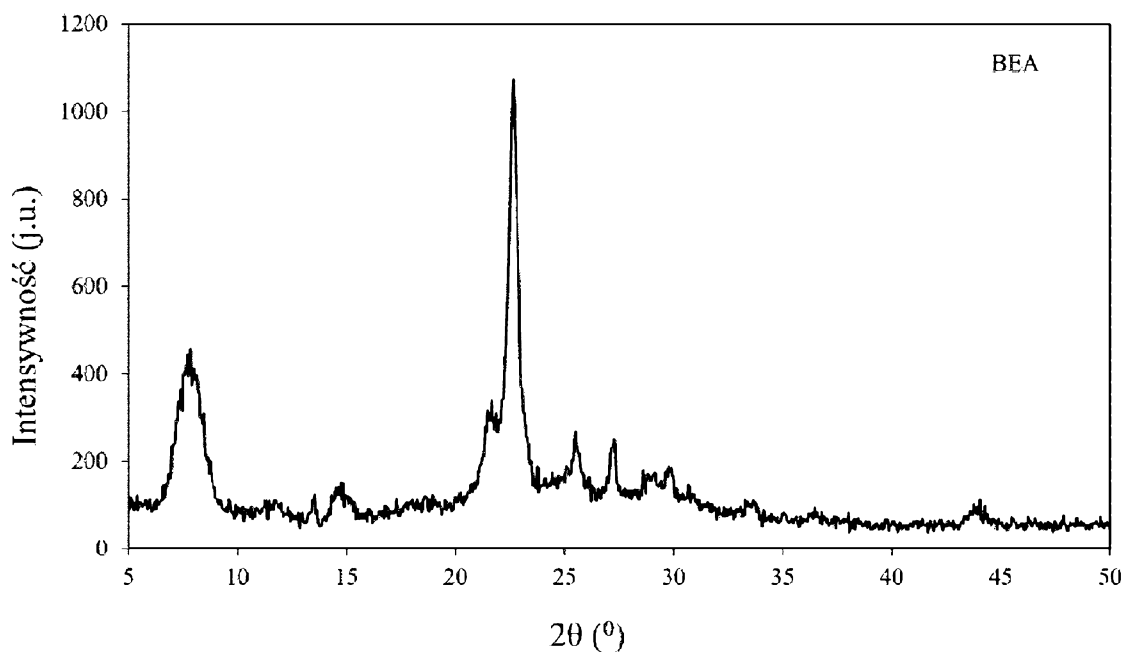


Fig.1

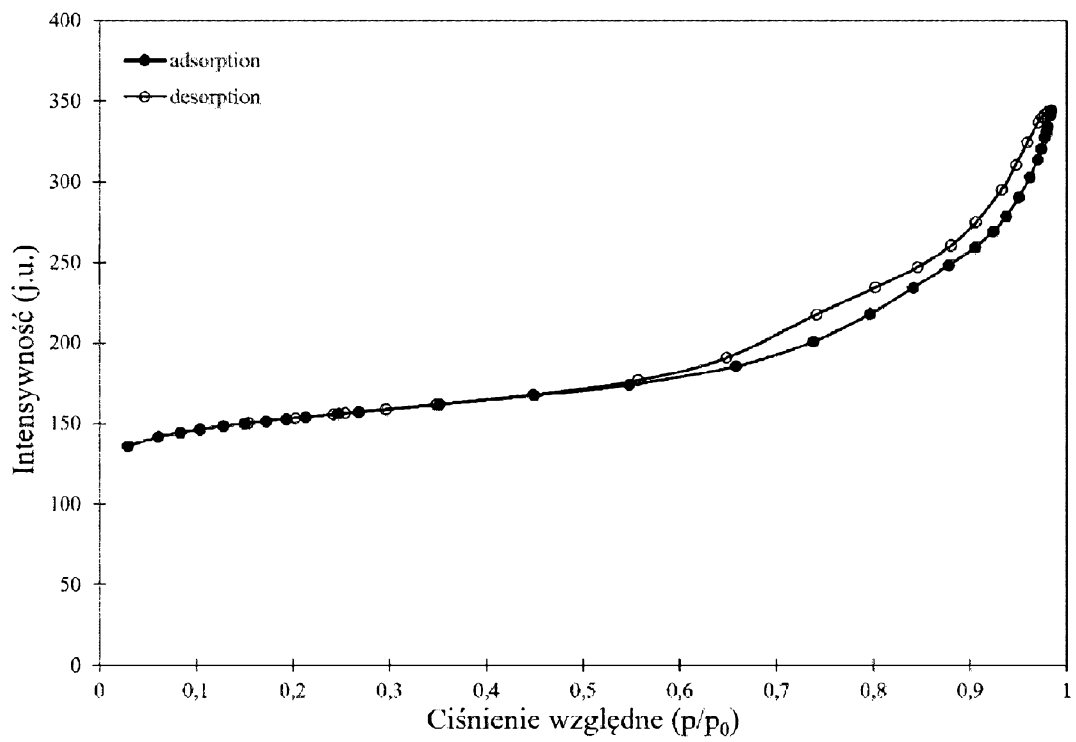


Fig. 2

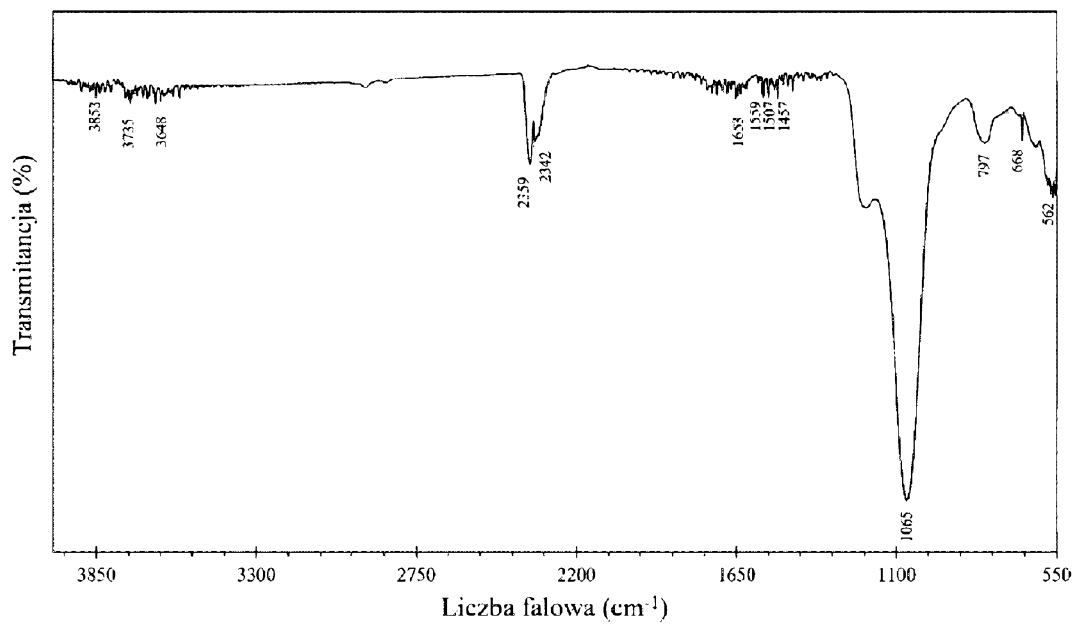


Fig. 3

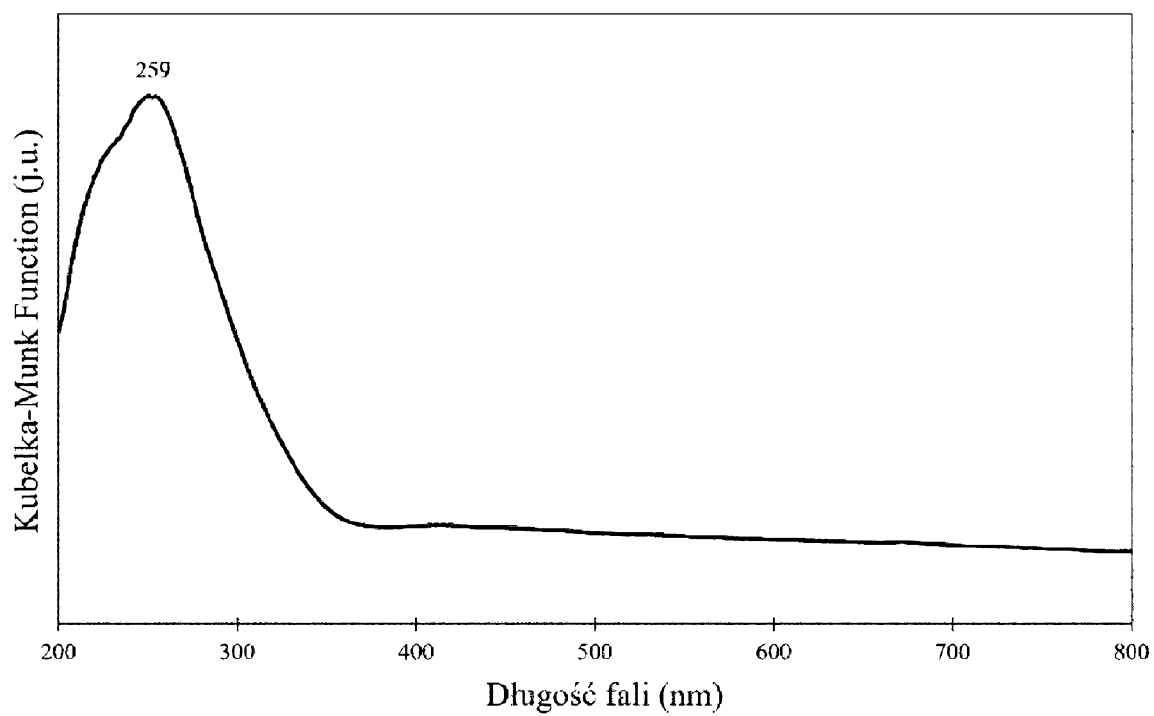


Fig. 4

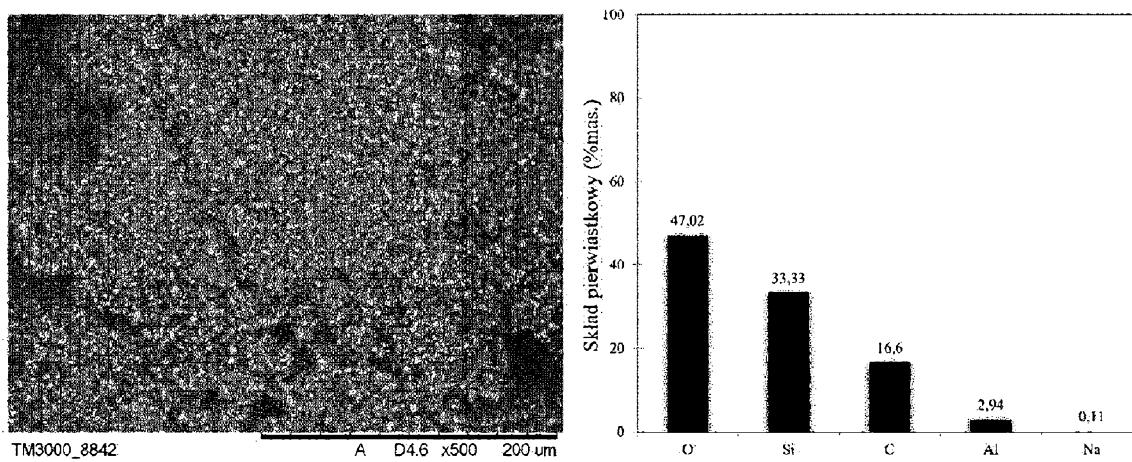


Fig. 5

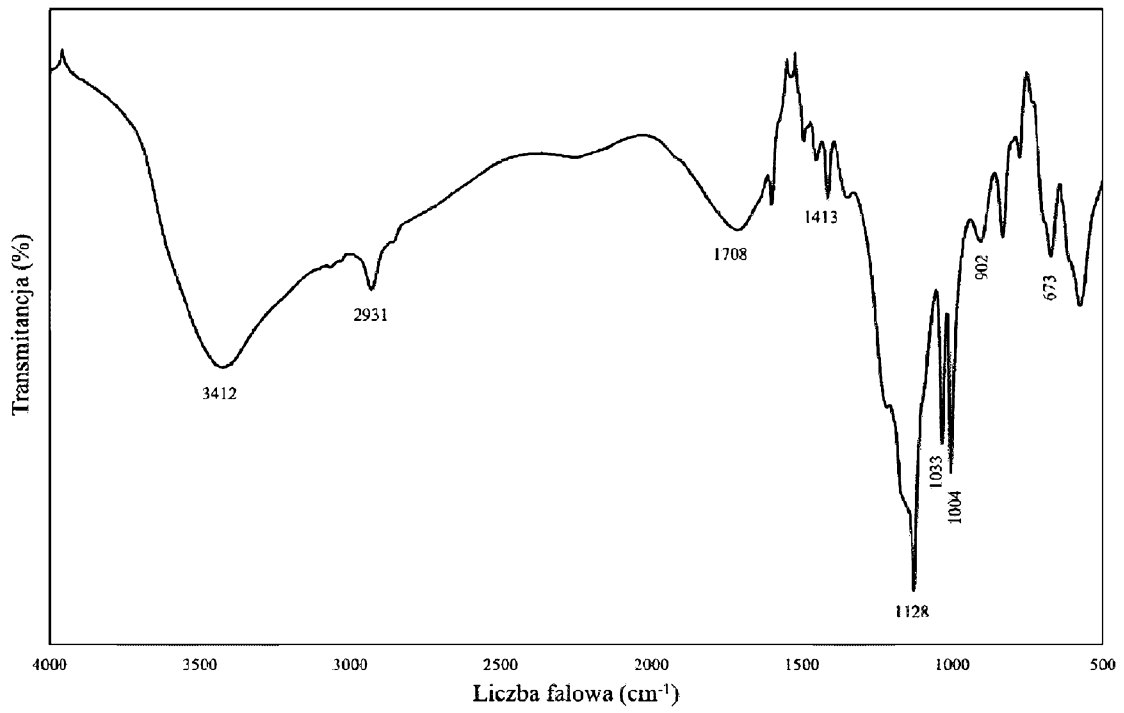


Fig. 6

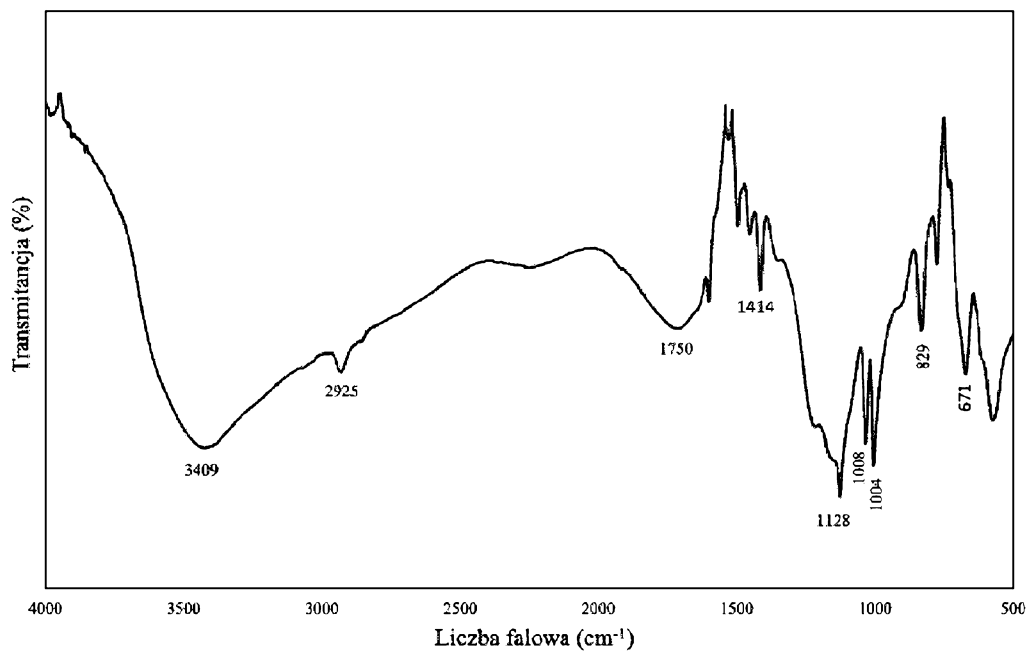


Fig. 7