

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109 128

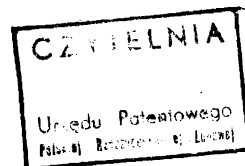
Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.09.77 (P. 200720)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.78

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1981



Int. Cl.² C07D 307/50
C07C 31/04
C05F 5/00
C05G 1/00

Twórcy wynalazku: Zygmunt Kin, Elżbieta Przybytek, Jerzy Konieczkowski,
Zygmunt Kowalski, Wojciech Sozański

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza
im. J. J. Śniadeckich,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób równoczesnego wytwarzania furfuralu, metanolu i nawozu humino-fosforo-azotowego z odpadowych materiałów roślinnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób równoczesnego wytwarzania furfuralu, metanolu i nawozu humino-fosforo-azotowego z odpadowych materiałów roślinnych.

Znane jest równoczesne wytwarzanie furfuralu i nawozu humino-azotowego z odpadowych materiałów roślinnych, jak na przykład z polskiego opisu patentowego nr 87185. Według tego patentu hydrolizę wspomnianych produktów prowadzi się w obecności kwasu siarkowego, a suchą pozostałość po dehydratacji poddaje się reakcji tlenoaminowania.

Według opisu patentowego polskiego nr 74171 z tkanek roślinnych, a w szczególności z drewna sosnowego, otrzymuje się z wysoką wydajnością masę celulozową i nawóz humusowo-azotowy. W tym sposobie na materiał roślinny działa się rozcieńczonym kwasem azotowym w temperaturze 373K, pozostałość z reakcji po ekstrakcji amoniakiem, służy do otrzymywania masy celulozowej, a ługi pomateczne służą do otrzymywania nawozu humusowo-azotowego.

Według opisu patentowego francuskiego nr 45241 na materiał roślinny działa się monofosforanami w obecności kwasów nieorganicznych i organicznych w wyniku tej reakcji otrzymuje się furfural i nawóz fosforowo-humusowy. Wydajność furfuralu wynosi 6–8%

Według opisu patentowego polskiego nr 71447 otrzymuje się furfural, masę celulozową i ligninę, przy czym do reakcji używa się wysokogatunkowe drewno liściaste. Wydajność furfuralu wynosi 5,0%.

Według opisu patentowego czeskiego nr 122949 otrzymuje się furfural z odpadów roślinnych na drodze pirolizy w warstwie fluidalnej. Wydajność furfuralu wynosi 6–7% w stosunku do wsadu materiału roślinnego.

Według publikacji „Gidroliznaja i lesochimiczeskaja promyslnost”, 1969/7 i 1971/3, otrzymuje się furfural z osadów kukurydzy w obecności superfosfatu w temperaturze 175–188°C z wydajnością furfuralu 13–15,4% w kondensacie, licząc na suchy surowiec. W wyżej cytowanej literaturze nie podano faktycznej wydajności furfuralu.

Wymienione wyżej sposoby posiadają szereg wad. W wyniku stosowania tych sposobów nie całkowicie wykorzystuje się organiczną substancję roślinną, bądź do jej wykorzystania stosuje się nieekonomiczne metody, na przykład tlenoaminowanie według opisu patentowego polskiego nr 87185 wymaga stosowania wysokiej temperatury i ciśnienia. Inną wadą jest stosunkowo mała wydajność furfuralu, mimo stosowania dość kosztownych środków inhibitujących.

Proces termicznej destrukcji tkanki roślinnej, w obecności jonów hydroksyonowych wymagał naukowego opracowania. Jak wiadomo w trakcie hydrolizy i dehydratacji tkanek roślinnych, zawierających pentozy, w wyższej temperaturze i w obecności jonów hydroksyonowych otrzymuje się furfural z wydajnością tylko 40–60%, licząc na możliwość teoretyczną. Niska wydajność furfuralu jest spowodowana różnymi reakcjami ubocznymi, które przebiegają równolegle do głównej reakcji hydrolizy i dehydratacji (umownie można ją nazwać termiczną destrukcją tkanki roślinnej w obecności jonów hydroksyonowych). Są to następujące reakcje: deacetylacja hemiceluloz – powstawanie kwasu octowego, hydroliza ksylanu do ksylazy, jej odwodnienie do furfuralu, dekarboksylacja kwasu glikoronowego wraz z odczepieniem grupy metoksyłowej (z kwasu glikoronowego) i powstawanie metanolu, a następnie odwodnienie utworzonej pentozy do furfuralu, częściowa hydroliza glikanu do glikozy oraz jej niepełny rozkład do kwasu lewulinowego i mrówkowego. W podwyższonej temperaturze i przy dłuższym ogrzewaniu przebiega również huminizacja powstałych monoz.

W kwaśnym środowisku wodnym oprócz wyżej wymienionych reakcji zachodzi także częściowa hydrolityczna destrukcja ligniny. Jej wynikiem są hemiligniny i polifenole, które wykrywa się w niewielkiej ilości w postaci monomerów i dimerów w hydrolizacie. Niezależnie od tego powstają w ligninie nowe grupy fenolowe i benzylo-alkoholowe, a więc nowe aktywne centra w makrocząsteczce pod wpływem jonów hydroksyonowych stymulują one reakcję kondensacji i inaktywacji ligniny.

Wśród reakcji ubocznych należy wymienić jeszcze ważne reakcje, które powodują autoutlenianie furfuralu, autokondensację i kondensację jego z produktami rozpadu tkanki roślinnej z hemiligninami i polifenolami oraz powstającym również aldehydem mrówkowym. Ta ostatnia reakcja jest szczególnie szkodliwa dla wydajności furfuralu. W wyniku badań okazało się, że powstający aldehyd mrówkowy można związać i to w chwili jego tworzenia. Takim środkiem, umożliwiającym jego natychmiastowe wiązanie, okazał się siarczan amonowy (lub inne sole amonowe). Dodatek siarczanu amonowego okazał się bardzo korzystny, gdyż z jednej strony wiąże tworzący się aldehyd mrówkowy, z drugiej strony zakwasza środowisko przez powstanie nowych aktywnych jonów hydroksyonowych, które stymulują reakcję, poza tym związany w tej formie azot jest bardzo korzystny dla wzrostu roślin.

Celem wynalazku jest usunięcie znanych wad i niedogodności przez opracowanie nowego sposobu równoczesnego wytwarzania furfuralu, metanolu i nawozu humino-fosforo-azotowego z odpadowych materiałów roślinnych.

Istota wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się w obecności siarczanu amonowego stosowanego w ilości 0,5–5% w stosunku do suchego surowca.

Otrzymywany z osadków kukurydzy produkt ma następujący przeciętny skład chemiczny (w stanie suchym w %):

Substancje ligninowe	40,0
Poliwęglowodany (celuloza)	25,0
Substancje redukujące (cukry)	6,0
Sole amonowe kwasów organicznych (mlekowego, octowego, mrówkowego) i innych	10,0
Azot (w formie aminowej i amidowej)	2,0
Fosfor (jako P_2O_5)	5,0
Potas (jako K_2O)	2,0
Inne substancje	10,0

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że wykorzystuje się wszystkie dodane substancje chemiczne w formie nawozu, a więc spełniają one podwójną rolę: służą jako katalizatory reakcji termicznej destrukcji tkanki roślinnej i później wykorzystuje się je do użyzniania gleby razem z utworzonymi substancjami huminowymi. Jednocześnie otrzymuje się furfural z wydajnością do 85% wydajności teoretycznej oraz metanol do 60% wydajności teoretycznej.

Drugą zaletą sposobu jest całkowite wykorzystanie ścieków w produkcji; jest to ważne z punktu widzenia ochrony środowiska.

Przykład I. Do hydrolizatora o pojemności 20 m³ ładuje się 4000 kg osadków kukurydzy (w przeliczeniu na bezwzględnie suchy surowiec 12 m³ zawiesiny, składającej się z 6 m³ wody odwarowej z kolumn destylacyjnych 6 m³ wody, 800 kg superfosfatu, 20 kg siarczanu amonowego. Hydrolizator ogrzewa się

pośrednio przez 1 godzinę do temperatury 403 K odpuszcza gazy przez 15 minut, zamyka się zawór i powtórnie ogrzewa się przez 60 minut do temperatury 453 K. W temperaturze 453 K otwiera się zawór odgazowujący i odbiera się w tej temperaturze przez 2 godziny, opary. Opary zawierające kwas octowy, kwas mrówkowy, metanol, furfural, aceton i wodę skrapla się w chłodnicy. Wydajność furfuralu (licząc na zawartość furfuralu w kondensacie) 17% na suchy surowiec. Z otrzymanego kondensatu w znany sposób otrzymuje się 450 kg furfuralu i 50 kg metanolu.

O ile ogrzewanie w hydrolizatorze będzie się prowadzić parą bezpośrednią to wsad do hydralizatora należy przygotować w następujący sposób: 4000 kg osadków kukurydzy impregnuje się 8 m³ wody odwarowej, zawierającej 800 kg superfosfatu i 20 kg siarczanu amonowego w ślimakowym impregnatrze. Zaimpregnowany materiał ładuje się do hydralizatora i ogrzewa się parą przegrzaną (do 493 K), bezpośrednio stosując ten sam program temperaturowy, jak podano wyżej. Po skończonej reakcji obniża się ciśnienie z 1,0 MPa do 0,8 MPa i wydymuje pozostałość z hydrolizatora do cyklonu. Masa w cyklonie posiada 50% suchości, wybiera się ją urządzeniem ślimakowym do którego dodaje się, jednocześnie mieszając, wodę amoniakalną w takiej ilości aby zubożnić powstałe w reakcji kwasy. Zubożnioną masę suszy się w suszarni powietrznej, jeśli zachodzi potrzeba można ją zgranulować przy użyciu ługu posiarączynowego jako lepiszcza.

Otrzymuje się 3650 kg organicznego nawozu humino-fosforo-azotowego, zawierającego mikroelementy, występujące w tkance roślinnej.

Przykład II. Do reaktora ładuje się 4000 kg kory bukowej, uprzednio zaimpregnowanej 8 m³ wody odwarowej, zawierającej 800 kg superfosfatu i 20 kg siarczanu amonowego i postępuje się dalej, jak w przykładzie I.

Otrzymuje się w przybliżeniu podobne produkty jakościowo i ilościowo.

Przykład III. Do reaktora ładuje się 4000 kg trocin drewna liściastego (buk, dąb, grab, osika, brzoza), uprzednio zaimpregnowane 8 m³ wody odwarowej, zawierającej 800 kg superfosfatu i 20 kg siarczanu amonowego i postępuje dalej, jak w przykładzie I. Otrzymuje się furfural z wydajnością 90% teoretycznej wydajności i w przybliżeniu takie same ilości nawozu organicznego, jak w przykładach I i II.

Przykład IV. Rozdronione odpadki roślinne, takie jak łaty i łuski słonecznikowe, odpady z pozyskania bawełny, plewy owsiane, bagossa i inne rośliny jednoroczne zawierające pentozany impregnuje się w specjalnym impregnatrze ślimakowym zawieszoną zawierającą 800 kg superfosfatu i 20 kg siarczanu amonowego. Zaimpregnowane odpadki roślinne ładuje się do hydrolizatora, ogrzewa parą pośrednią i postępuje dalej, jak w przykładzie I, II i III.

Charakterystyka otrzymanych produktów:

Furfural

— zawartość furfuralu	— 99,5
— gęstość (g/cm ³ / w temperaturze 20°C	— 1,159—1,180
— współczynnik załamania światła	— 1,525—1,526
— zawartość kwasów organicznych w przeliczeniu na kwas octowy nie więcej	— 0,05%
— zawartość siarczanów	— nie stwierdzono

Metanol

— zawartość metanolu, nie mniej jak	— 80%
— zawartość organicznych kwasów	
w przeliczeniu na kwas octowy, nie więcej jak	— 0,5%

Nawóz humusowo-azotowy

— substancje organiczne (lignina, celuloza)	— 65%
— azot (w formie amonowej)	— 6%
— azot (w formie aminowej i amidowej)	— 2%
— fosfor (jako P ₂ O ₅)	— 5%
— potas (jako K ₂ O)	— 2%
— mikroelementy (Mn, Cu, B itd)	— 0,05%

Zastrzeżenie patentowe

Sposób równoczesnego wytwarzania furfuralu, metanolu i nawozu humino-fosforo-azotowego z odpadowych materiałów roślinnych takich jak kora bukowa, osadki kukurydzy, trociny z drewna liściastego zwłaszcza z buku, dębu, grabu, osiaki i brzozy, łęty i łuski słonecznikowe, trzcina cukrowa i inne rośliny jednoroczne, zawierające pentozany, przez termiczną destrukcję w obecności jonów hydroksoniowych, w temperaturze 443—463 K z zastosowaniem wody odwarowej z kolumn destylacyjnych furfuralu, w obecności superfosfatu jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się w obecności siarczanu amonowego stosowanego w ilości 0,5—5% w stosunku do suchego surowca.