

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242083 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **413788**

(22) Data zgłoszenia: **2015.09.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2017.03.13 BUP 06/2017**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.16 WUP 03/2023**

(51) MKP:

C08H 8/00 (2010.01)

C07G 1/00 (2011.01)

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ŁUKASZ PISZCZYK, Gdańsk, PL
MAGDALENA DANOWSKA, Gdańsk, PL
PAULINA KOSMELA, Lubaszcz, PL
ALEKSANDER HEJNA, Rotmanka, PL
KAMILA WĘSIERSKA, Żukowo, PL
JÓZEF HAPONIUK, Gdańsk, PL

(74) Pełnomocnik:
Justyna Pawłowska, Gdańsk, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania polioli z biomasy ligninocelulozowej

PL 242083 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioli z biomasy ligninocelulozowej, mający zastosowanie do wytwarzania przyjaznych środowisku pianek poliuretanowych, które mogą być wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu, takich jak budowlany, meblowy lub motoryzacyjny.

Biomasa roślinna powstaje w skomplikowanej konwersji ditlenku węgla pochodzącego z atmosfery do białek, tłuszczów i polisacharydów przez formę pośrednią cukrów prostych. Proces ten jest inicjowany przez promieniowanie słoneczne, pod wpływem którego woda ulega rozkładowi. Wśród składników biomasy pochodzenia roślinnego najczęściej znajdują się: celuloza, hemiceluloza oraz lignina. Możliwości dalszego wykorzystania biomasy związane są z odzyskiwaniem wytworzonych na drodze fotosyntezy złożonych substancji organicznych, które poddaje się dalszemu przetworzeniu w zależności od potrzeb na cele energetyczne czy też dla przemysłu organicznego. Znane są poliuretany modyfikowane celulozą zwłaszcza do zastosowań medycznych.

Problemem technicznym są procesy starzeniowe zachodzące w polioliach. Substancje te przechowywane w dłuższym czasie tracą swoje właściwości. Antyutleniacze (związki antystarzeniowe), zwane niekiedy stabilizatorami termoutleniania, zapobiegają starzeniu się polimerów oraz przemianom następczym, takim jak rozkład, powstawanie rozgałęzień, sieciowanie w czasie przetwarzania. Antyutleniacze blokują przebieg reakcji propagacji.

Na podstawie badań naukowych przeprowadzonych w Politechnice Gdańskiej stwierdzono, że pochodząca z młóta browarnianego biomasa ligninocelulozowa zawiera korzystną mieszaninę kwasów hydroksycynamonowych, kwasu ferulowego (kwas (E)-3-(4-hydroksy-3-metoksyfenylo)prop-2-enowy) oraz kwasu kumarowego (kwas 3-(4-hydroksyfenylo)-prop-2-enowy) o właściwościach antyutleniających.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że zastosowanie biomasy ligninocelulozowej zawierającej wyżej wymienioną mieszaninę kwasów umożliwi znaczącą poprawę odporności na starzenie, a zatem stabilności przechowywania, polioli wykorzystywanych do otrzymywania materiałów poliuretanowych. Biomasa ligninocelulozowa stanowi obiecującą, przyjazną środowisku, alternatywę do pozyskiwania biopolioli mogących znaleźć zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych, przede wszystkim ze względu na swój odnawialny charakter.

Sposób otrzymywania polioli z biomasy ligninocelulozowej polegający na upłynnieniu biomasy w nadmiarze rozpuszczalnika charakteryzuje się według wynalazku tym, że biomasę ligninocelulozową zawierającą celulozę i/lub hemicelulozę i/lub ligninę oraz kwasy hydroksycynamonowe 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) w ilości od 0,001 do 20% masowych całości biomasy suszy się do wilgotności co najwyżej 30%, a następnie poddaje się procesowi upłynnienia chemicznego lub za pomocą promieniowania mikrofalowego, w temperaturze od 100 do 300°C w czasie od 1 do 600 min, zaś 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'-oksydietanol 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 z grupy poli(tlenek etylenu), węglan etylenu i/lub ciek glicerynowy i/lub surową glicerynę.

Upłynnienie chemiczne prowadzi się pod ciśnieniem od 1000 do 15000 Pa w obecności katalizatorów silnie kwasowych lub silnie zasadowych z grupy: wodorotlenek potasu, wodorotlenek sodu, wodorotlenek wapnia, wodorotlenek magnezu, wodorotlenek glinu, wodorotlenek żelaza, trihydrodoazot (amoniak), kwas siarkowy (IV), kwas siarkowy (VI), kwas ortofosforowy, kwas chlorowodorowy, kwas azotowy (III), kwas azotowy (V), kwas chlorowy (III), kwas chlorowy (V), kwas chlorowy (VII).

Korzystnie jako biomasę ligninocelulozową stosuje się młóto browarniane.

Korzystnie prowadzi się upłynnienie za pomocą promieniowania mikrofalowego o mocy od 50 do 750 W.

Dla uzyskania wysokowartościowego produktu biomasę wstępnie poddaje się upłynnieniu. Upłynnienie chemiczne jest niskotemperaturowym i wysokociśnieniowym procesem opartym na reakcjach solwolizy. Proces ten prowadzi do powstania mniejszych cząsteczek lub fragmentów rozpuszczalnych w wodzie lub odpowiednim rozpuszczalniku. Te małowartościowe fragmenty charakteryzują się niską trwałością i wysoką reaktywnością, co umożliwia poddanie ich ponownej polimeryzacji w celu otrzymywania związków olejowych o różnym zakresie mas cząsteczkowych. Tak otrzymane produkty można zastosować w produkcji materiałów poliuretanowych, żywic epoksydowych i fenolowych oraz klejów.

W biomase ligninocelulozowej znajdują się bowiem składniki zawierające grupy hydroksylowe, których obecność można wykorzystać między innymi w reakcjach z izocyjanianami.

W reakcjach upłynniania stosuje się jako rozpuszczalniki różne alkohole polihydroksylowe (poli(tlenek etylenu), tlenek etylenu, węglan etylenu). Celuloza ulega rozkładowi w wyniku solwolyzy na cząsteczki glukozy lub inne małowczątkowe pochodne celulozy. Te następnie mogą reagować z rozpuszczalnikiem z wytworzeniem pochodnych glikozydowych, które mogą ulegać dalszym reakcjom z wytworzeniem kwasu lewulinowego i jego pochodnych.

Najszybciej upłynnieniu ulegają składniki biomasy o strukturze bezpostaciowej, takie jak lignina, hemiceluloza oraz amorficzna celuloza. Natomiast upłynnianie krystalicznej celulozy postrzegane jest za najwolniejszy etap limitujący szybkość całkowitą procesu ze względu na dobrze upakowaną strukturę, słabo dostępną dla rozpuszczalnika. Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika ma ogromne znaczenie, ponieważ nie tylko musi on prowadzić do szybkiego i wydajnego upłynnienia biomasy, ale również posiadać pożądane cechy fizykochemiczne jako polioli. Pociąga to za sobą konieczność stosowania znacznego nadmiaru rozpuszczalnika względem biomasy, wobec czego zawartość procentowa rozpuszczalnika w końcowym produkcie jest znacząca i wpływa na właściwości biopoliolu i możliwość jego dalszego zastosowania.

Polirole na potrzeby syntez poliuretanów najczęściej otrzymywane są przy użyciu alkoholi wielowodorotlenowych, takich jak poli(tlenek etylenu), tlenek etylenu, węglan etylenu. Przebieg reakcji oraz skład otrzymanego polioliu ściśle zależą od warunków procesu takich jak temperatura, czas jego trwania, użyty katalizator, ale przede wszystkim od zastosowanej biomasy i rozpuszczalnika. Ponadto sam proces upłynniania jest bardzo skomplikowany i niejasny ze względu na budowę chemiczną biomasy, wobec czego możliwe do zajścia są odmienne reakcje konkurujące wzajemnie ze sobą. Oprócz pochodnych celulozy i ligniny czy cząstek rozpuszczalnika i jego pochodnych, w produktach końcowych mogą być obecne także sacharydy, alkohole, aldehydy, ketony, fenole i kwasy organiczne.

Zgodnie z wynalazkiem w celu uzyskania przyjaznych środowisku polioli stosuje się chemiczny proces upłynniania oraz proces upłynniania przy zastosowaniu mikrofal w obecności rozpuszczalników oraz katalizatorów reakcji lub bez ich obecności w środowisku reakcji. W procesie upłynniania biomasy ligninocelulozowej stosuje się katalizę kwasową, katalizę zasadową, kwasowo-zasadową lub zasadowo-kwasową.

Korzystną cechą wynalazku jest uzyskiwanie stabilnych, przyjaznych środowisku polioli, które nie tracą swych właściwości w trakcie przechowywania, a także możliwość wykorzystania substancji odpadowych powstałych np. w browarnictwie, które są bardziej przyjazne środowisku niż powszechnie stosowane petrochemiczne oligomerole. Związane to jest jednocześnie z mniej uciążliwym dla środowiska procesem ich otrzymywania.

Wynalazek jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

PRZYKŁAD 1. Do 1000 g etanolu dodaje się 150 g biomasy ligninocelulozowej (wysuszonego młota browarnianego) oraz 30 g H_3PO_4 , po czym ogrzewa się, jednocześnie mieszając, stopniowo do temperatury 150°C, pod ciśnieniem 80000 Pa w reaktorze wyposażonym w chłodnicę destylacyjną. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania powstawania skroplin destylatu, po czym mieszaninę schładza się do temperatury 50°C i dodaje się 50% wodnego roztworu KOH do osiągnięcia przez mieszaninę wartości pH równej 7. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 120°C w celu usunięcia nadmiaru wody. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 900 g polioli o zwiększonej odporności starzeniowej o liczbie hydroksylowej 550 mg KOH/g.

PRZYKŁAD 2. Do 1000 g butano-1,3-diolu dodaje się 150 g biomasy ligninocelulozowej (wysuszonego młota browarnianego) oraz 30 g H_2SO_4 , po czym ogrzewa się, jednocześnie mieszając, stopniowo do temperatury 140°C, pod ciśnieniem 90000 Pa w reaktorze wyposażonym w chłodnicę destylacyjną. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania powstawania skroplin destylatu, po czym mieszaninę schładza się do temperatury 50°C i dodaje się 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodu do osiągnięcia przez mieszaninę wartości pH równej 7. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 120°C w celu usunięcia nadmiaru wody. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 900 g polioli o zwiększonej odporności starzeniowej o liczbie hydroksylowej 350 mg KOH/g.

PRZYKŁAD 3. Do 1000 g mieszaniny butano-1,3-diolu (500 g) oraz propano-1,2,3-triolu dodaje się 100 g biomasy ligninocelulozowej o zawartości 19% ligniny, 26% hemicelulozy i 38% celulozy oraz 30 g H_3PO_4 , po czym ogrzewa się, jednocześnie mieszając, stopniowo do temperatury 150°C, pod ciśnieniem 80000 Pa w reaktorze wyposażonym w chłodnicę destylacyjną. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania powstawania skroplin destylatu, po czym mieszaninę schładza się do temperatury 50°C i dodaje się 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodu do osiągnięcia przez mieszaninę

wartości pH równej 7. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 120°C w celu usunięcia nadmiaru wody. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 900 g polioliu o liczbie hydroksylowej 600 mg KOH/g.

PRZYKŁAD 4. Do 1000 g surowego ciekłego glicerynowego, powstałego w wyniku transestryfikacji oleju rzepakowego dodaje się 100 g biomasy ligninocelulozowej o zawartości 19% ligniny, 26% hemicelulozy i 38% celulozy, oraz 30 g H₃PO₄, po czym ogrzewa się, jednocześnie mieszając, stopniowo do temperatury 170°C, pod ciśnieniem 80000 Pa w reaktorze wyposażonym w chłodnicę destylacyjną. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania powstawania kropli destylatu, po czym mieszaninę schładza się do temperatury 50°C i dodaje się 50% wodnego roztworu KOH do osiągnięcia przez mieszaninę wartości pH równej 7. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 120°C w celu usunięcia nadmiaru wody. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 900 g polioliu o liczbie hydroksylowej 450 mg KOH/g.

PRZYKŁAD 5. Do 1000 g surowego ciekłego glicerynowego, powstałego w wyniku transestryfikacji oleju rzepakowego dodaje się 400 g biomasy ligninocelulozowej o zawartości 15% ligniny, 35% hemicelulozy i 50% celulozy oraz 100 g 50% wodnego roztworu KOH, po czym, ogrzewa się jednocześnie mieszając, stopniowo do temperatury 180°C, pod ciśnieniem 70000 Pa w reaktorze wyposażonym w chłodnicę destylacyjną. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania powstawania kropli destylatu, po czym mieszaninę schładza się do temperatury 50°C i dodaje się 50% wodnego roztworu H₂SO₄ do osiągnięcia przez mieszaninę wartości pH równej 7. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 120°C w celu usunięcia nadmiaru wody. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 950 g polioliu o liczbie hydroksylowej 380 mg KOH/g.

PRZYKŁAD 6. W pierwszym etapie syntezy polioliu do 1000 g surowego ciekłego glicerynowego, powstałego w wyniku transestryfikacji oleju rzepakowego dodaje się 200 g biomasy ligninocelulozowej o zawartości 20% ligniny, 25% hemicelulozy i 30% celulozy, oraz 60 g 50% wodnego roztworu H₂SO₄, po czym ogrzewa się, jednocześnie mieszając, stopniowo do temperatury 180°C, pod ciśnieniem 80000 Pa w reaktorze wyposażonym w chłodnicę destylacyjną. Proces prowadzi się do momentu zaprzestania powstawania kropli destylatu. Drugi etap polega na katalizie zasadowej, w tym celu do powstałej mieszaniny dodaje się 50 g 50% wodnego roztworu KOH, po czym całość miesza się, stopniowo ogrzewając do temperatury 200°C w atmosferze azotu, do momentu zaprzestania wydzielania się kropli destylatu. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 900 g polioliu o liczbie hydroksylowej 480 mg KOH/g.

PRZYKŁAD 7. Do naczynka teflonowego dodaje się 100 g butano-1,4-diolu oraz 10 g biomasy ligninocelulozowej (wysuszonego młota browarnianego), po czym całość umieszcza się w reaktorze mikrofalowym. Proces upłynniania prowadzi się w temperaturze 160°C oraz mocy 200 W przez 10 min. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 110 g polioliu o zwiększonej odporności starzeniowej o liczbie hydroksylowej 300 mg KOH/g.

PRZYKŁAD 8. Do naczynka teflonowego dodaje się 50 g poli(tlenku etylenu), 50 g propano-1,2,3-triolu oraz 10 g biomasy ligninocelulozowej o zawartości 25% ligniny, 35% hemicelulozy i 35% celulozy, po czym całość umieszcza się w reaktorze mikrofalowym. Proces upłynniania prowadzi się w temperaturze 160°C oraz mocy 200 W przez 10 min. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 110 g polioliu o liczbie hydroksylowej 600 mg KOH/g.

PRZYKŁAD 9. Do naczynka teflonowego dodaje się 80 g węglanu etylenu, 20 g butano-1,4-diolu oraz 5 g biomasy ligninocelulozowej o zawartości 25% ligniny, 35% hemicelulozy i 35% celulozy oraz 3 g H₂SO₄, po czym całość umieszcza się w reaktorze mikrofalowym. Proces upłynniania prowadzi się w temperaturze 180°C oraz mocy 500 W przez 5 min. Zgodnie z przykładem otrzymuje się 110 g polioliu o liczbie hydroksylowej 400 mg KOH/g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania polioli z biomasy ligninocelulozowej polegający na upłynnianiu biomasy w nadmiarze rozpuszczalnika **znamienny tym**, że biomasę ligninocelulozową zawierającą celulozę i/lub hemicelulozę i/lub ligninę oraz kwasy hydroksycynamonowe i/lub kwas ferulowy (kwas (E)-3-(4-hydroksy-3-metoksyfenilo)prop-2-enowy) i/lub kwas kumarowy (kwas 3-(4-hydroksyfenilo)-prop-2-enowy) w ilości od 0,001 do 20% masowych całości biomasy suszy się do wilgotności co najwyżej 30%, a następnie poddaje się procesowi upłynniania chemicznego lub za pomocą promieniowania mikrofalowego, w temperaturze od 100 do 300°C w czasie od 1 do 600 min, przy czym upłynnianie chemiczne prowadzi się pod ciśnieniem od 1000

do 150000 Pa w obecności katalizatorów silnie kwasowych lub silnie zasadowych takich jak wodorotlenek potasu lub wodorotlenek sodu lub wodorotlenek wapnia lub wodorotlenek magnezu lub wodorotlenek glinu lub wodorotlenek żelaza lub trihydrodoazot, lub kwas siarkowy (IV) lub kwas siarkowy (VI) lub kwas ortofosforowy lub kwas chlorowodorowy lub kwas azotowy (III) lub kwas azotowy (V) lub kwas chlorowy (III) lub kwas chlorowy (V) lub kwas chlorowy (VII), zaś 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'-oksydietanol 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,

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jato biomasę ligninocelulozową stosuje się młóto browarniane.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2 **znamienny tym**, że prowadzi się upłynnianie za pomocą promieniowania mikrofalowego o mocy od 50 do 750 W.