

**Magdalena Modelska**

magdalena.modelska@dokt.p.lodz.pl

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny,  
Politechnika Łódzka*

**Piotr Dziugan**

*Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii,*

*Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka*

# Furfural produkowany z biomasy odpadowej jako cenny surowiec dla przemysłu chemicznego

W obliczu wyczerpujących się surowców nieodnawialnych oraz postępującej degradacji środowiska naturalnego, działania chemików skupiają się na badaniu procesów wytwarzania chemikaliów i paliw, bazujących na alternatywnych surowcach odnawialnych, takich jak niezagospodarowana biomasa odpadowa z przemysłu spożywczego i gospodarki komunalnej. Pentozany, obecne w tym biodegradowalnym odpadzie, stanowią substrat do produkcji furfuralu na drodze hydrolizy kwasowej [1]. Furfural, zawierający w swojej cząsteczce zarówno grupę aldehydową, jak i układ sprzężonych wiązań podwójnych w pierścieniu furanowym, może być następnie selektywnie przekształcany katalitycznie do cennych chemikaliów, biopaliw czy biokomponentów paliwowych [2,3]. Wykonywane w naszym Zespole badania skupiają się na katalitycznej redukcji furfuralu, wytwarzanego z biomasy odpadowej z przemysłu cukrowniczego, browarnianego i zbożowo-młynarskiego, głównie do alkoholu furfurylowego i alkoholu tetrahydrofurfurylowego.

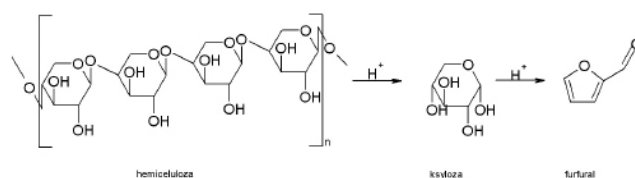
## Furfural

Furfural to heterocykliczny aldehyd o wzorze sumarycznym  $C_5H_4O$ . Jego nazwa pochodzi od łacińskiej nazwy otrębów (łac. *furfur*), z których furfural może być otrzymywany. Jest to oleista, bezbarwna ciecz o migdałowym, nieprzyjemnym zapachu. W wyniku ekspozycji tego związku na działanie światła i tlenu następuje jego autooksydacja, której efektem jest zmiana barwy na czerwono-brązową [1,3].

## Otrzymywanie furfuralu

Biomasa roślinna składa się w 20-35% z hemicelulozy. Obecne w hemicelulozie pentozany, takie jak: ksyliza

i arabinoza, mogą być odwadniane do furfuralów obecności kwasów mineralnych [2,4,5] (Rys.1). Przemysłową produkcję furfuralu, opartą na katalizowanej  $H_2SO_4$  dehydratacji ksylozy, rozpoczęto w 1922 roku w QuakerOats Company [2] i do chwili obecnej komercyjnie wytwarzanego związku oparta jest na technologii opracowanej przez ten koncern [3], przy czym wydajności procesów zależą w głównej mierze od rodzaju wykorzystanej biomasy, a dokładniej od zawartych w niej pentozanów [1]. Przykładowe surowce wykorzystywane do produkcji furfuralu i procentowe wydajności produktu zestawiono w Tabeli 1.



Rysunek 1. Otrzymywanie furfuralu z hemicelulozy [2]

Tabela 1. Wydajność produkcji furfuralu z różnego rodzaju surowców [1,6]

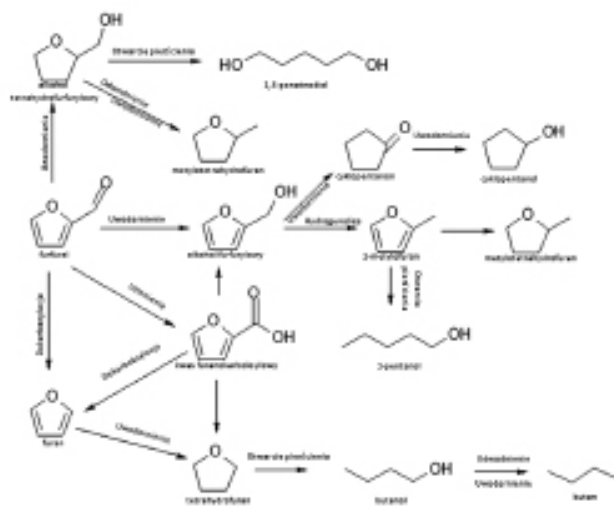
Surowiec	Wydajność furfuralu [%]
Kolby kukurydzy	10-12
Drewno liściaste	6-8
Wytłoczyny z trzciny cukrowej	8-11
Łuski słonecznika	8-9
Łuski bawełny	8-11

## Konwersja furfuralu

Budowa furfuralu umożliwia jego konwersję do wielu innych związków chemicznych. Grupa aldehydowa może ulegać reakcjom acetalizacji, acylacji, kondensacji aldolowej

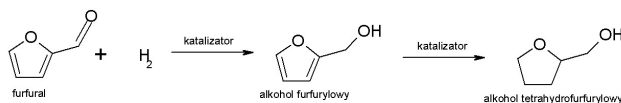


czy kondensacji Knoevenagela, a także redukcji do alkoholi, redukcijnego aminowania do amin, dekarbonylacji, utleniania do kwasów karboksylowych i reakcji Grignarda. Z kolei występowanie sprzężonych wiązań podwójnych węgiel-węgiel umożliwia zachodzenie alkilacji, uwodornienia, utlenienia, halogenacji, otwarcia pierścienia i reakcji nitrowania [2,3]. Możliwe drogi konwersji furfuralu przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Konwersja furfuralu do innych związków chemicznych [2]

Na chwilę obecną, głównym produktem konwersji furfuralu na świecie, do którego wykorzystuje się aż 62% jego rocznej produkcji furfuralu, jest alkohol furfurylowy. Dalsza katalityczna redukcja tego alkoholu prowadzi do otrzymywania alkoholu tetrahydrofurfurylowego (Rys.3.), wykorzystywanego jako „zielony rozpuszczalnik” w rolnictwie i przemyśle farbiarskim [2]. Selektywne uwodornianie furfuralu, między innymi do wymienionych powyżej alkoholi, może być realizowane z powodzeniem na nośnikowych katalizatorach bimetalicznych na osnowie palladu, promowanych Ag, Au, Bi, Cu, Fe, In, Te, Tl, przy czym użyty promotor metaliczny, a dokładniej oddziaływania palladu z tym promotorem, determinują wyraźnie drogę reakcji. Wpływ oddziaływań palladu z miedzią na selektywność nośnikowych katalizatorów Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w procesie uwodorniania furfuralu do obydwu wspomnianych alkoholi, przedstawiliśmy w pracy opublikowanej w Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [7].



Rysunek 3. Uwodornienie furfuralu do alkoholu furfurylowego i tetrahydrofurfurylowego [2]

## Alkohol furfurylowy

Alkohol furfurylowy (FA) jest najważniejszą, z komercyjnego punktu widzenia, pochodną furfuralu. Jest to bursztynowy płyn o słabym zapachu spalenizny. Największe znaczenie FA odgrywa w przemyśle polimerowym. W 2010 roku aż 85% wyprodukowanego FA przeznaczono na produkcję żywic furanowych [3]. Żywiec furanowe charakteryzują się doskonałymi właściwościami chemicznymi, termicznymi i mechanicznymi, co więcej są one odporne na korozję i działanie rozpuszczalników [2,8]. Ze względu na właściwości antykorozyjne, tworzywa sztuczne zawierające FA są stosowane np. do budowy rurociągów [2]. FA używany jest również w rozpuszczalnikach, substancjach smakowych i zapachowych, pestycydach i farmaceutykach [2,9]. Co więcej, FA z białym, dymiącym kwasem azotowym lub czerwonym, dymiącym kwasem azotowym, tworzy mieszaninę samozapalną stosowaną w paliwach raketowych [2,10].

## Alkohol tetrahydrofurfurylowy

Alkohol tetrahydrofurfurylowy (THFA) jest przezroczystą cieczą, o łagodnym zapachu, całkowicie mieszącą się z wodą. Zwykle, w warunkach przemysłowych, THFA otrzymywany jest w wyniku katalitycznego uwodornienia alkoholu furfurylowego. Alkohol tetrahydrofurfurylowy jako tzw. „zielony rozpuszczalnik” wykorzystywany jest w rolnictwie, farbách drukarskich oraz jako substancja czyszcząca w przemyśle i elektronice [2].

## Podsumowanie

Otrzymywany z biomasy odpadowej furfural, który łatwo można przekształcać w pożądane produkty chemiczne, nazywany jest „złotem ze śmieci”. Prowadzone w naszym zespole badania mają na celu optymalizację warunków procesu kwasowej hydrolizy biomasy, zastąpienie kwasów mineralnych zeolitami w tych procesach oraz optymalizację warunków i dobór katalizatorów do selektywnej redukcji furfuralu. W przyszłości, linie technologiczne do produkcji furfuralu w sposób ciągły z odpadów roślinnych i dalszej konwersji tego produktu w związki chemiczne o potencjale przemysłowym, mogłyby być instalowane w zakładach takich jak: cukrownie, gorzelnie i młyny, generując dodatkowe zyski ekonomiczne i niwelując problemy związane ze składowaniem i utylizacją odpadów produkcyjnych.

**Literatura**

- [1] Win D.T., 2005, Furfural from garbage., *AU Journal of Technology*, 8(4), 185-190.
- [2] Yan K., Wu G., Lafleur T., Jarvis C., 2014, Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals., *Renewable and sustainable energy reviews*, 38, 663-676.
- [3] Malinowski A., Wardzińska D. 2012, Katalityczna konwersja furfuralu do biokomponentów paliwowych., *Chemik*, 66(9), 982-990.
- [4] Kamm B., Kamm M., Schmidt M., Hirth T., Schulze M., 2006, *Biorefineries-industrial processes and products*. W: Kamm B., Gruber P.R., Kamm M. edytorzy, *Catalysis for renewables: from feedstock to energy production*, Vol. II. Weinheim: Wiley-VCH, 97-149.
- [5] Dutta S., De S., Saha B., Alam M.I., 2012, Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels., *Catalysis Science and Technology*, 2, 2025-36.
- [6] Mansilla H.D., Baeza J., Urzúa S., Maturana G., Villaseñor J., Durán N., 1998, Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: Evaluation of furfural production., *Bioresource Technology*, 66(3), 189-193.
- [7] Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berłowska J., Dziugan P., Witońska I., 2014, Hydrogenation of furfural over Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395, 337-348.
- [8] Barr J.B., Wallon S.B., 1971, The chemistry of furfuryl alcohol resins., *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 1079-1090.
- [9] <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/furfural.aspx>.
- [10] ZeitschK.J., The chemistry and technology of furfural and its many by- products., 2000, Elsevier.

**Klaudia Myszyńska**

"Klaudia Myszyńska" <175037@edu.p.lodz.pl>,  
*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny,  
 Politechnika Łódzka*

# Emisje amoniaku i innych związków azotu jako grupa poważnych awarii na terenie Polski

**Wstęp**

Poważne awarie w przemyśle chemicznym, jak i w transporcie materiałów niebezpiecznych, zdarzają się dość często za granicą, ale i na terenie Polski nie są rzadkością [1-11]. Ustawa Prawo Ochrony Środowiska i ustawa o Inspekcji Ochrony Środowiska [12, 13] wdrożyły w polskim prawodawstwie zapisy Dyrektywy Seveso II [14], a od 1 czerwca 2015 r. w miejscu tego dokumentu będzie obowiązywała Dyrektywa Seveso III [15].

Od lat Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) przygotowuje raporty roczne i załączniki do nich w formie rejestrów, o występowaniu poważnych awarii i zdarzeń o ich znamionach na terenie Polski (określając sytuacje awaryjne w tych raportach jako zdarzenia). W raportach i rejestrach GIOŚ zestawia i analizuje dane na temat zdarzeń powstałych z udziałem materiałów niebezpiecznych, a także udostępnia je w Internecie [16-19]. Co roku zgłaszano do GIOŚ wiele zdarzeń o znamionach poważnych awarii przemysłowych, z których część dotyczyła także niekontrolowanych emisji związków azotu. Przykładowo w okresie od 2007 do 2009 roku, zgłoszono aż dziewiętnaście zdarzeń dotyczących

emisji amoniaku z instalacji chłodniczych [10, 20]. Analiza przyczyn, przebiegu oraz skutków zaistniałych poważnych awarii, może w przyszłości umożliwić uniknięcia błędów, które doprowadzały do ich powstawania. W tym kontekście oprócz rejestrowania i raportowania tych zdarzeń ważna jest także analiza ryzyka ich występowania na terenie zakładów oraz w transporcie [1-11, 20]. Identyfikacja miejsca zdarzeń i rodzaju uwalnianych do środowiska związków azotu była zasadniczym celem tej pracy. Poniżej przedstawiono dwa przykłady poważnych awarii, odnotowane na terenie Polski, a zaistniałe wskutek nagłego uwolnienia do otoczenia związków azotu. Znacznie więcej przykładów z kraju, a także z zagranicy zamieszczono w pracach [6, 8, 10, 11]. Dnia 11 sierpnia 2011 r. doszło do wycieku nitrozy z cysterny, połączonego z jej zapłonem i pożarem. Zdarzenie miało miejsce w Zakładach Azotowych Tarnów-Mościce S.A., zaliczanych do zakładów dużego ryzyka (ZDR). Powodem zdarzenia był błąd pracownika zakładu, który podczas napełniania cysterny nie otworzył zaworu odpowietrzającego, na skutek czego powstało w środku nadciśnienie, wypychające niebezpieczną mieszaninę na zewnątrz. W wyniku tego zdarzenia zmarła jedna osoba [8,

