

УДК 834.0.863.9:547.724.1

Т.П.Цедрик, доцент

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ДРЕВЕСИНЫ В УСЛОВИЯХ
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФУРФУРОЛА

The process of the wood destruction in conditions of the thermocatalytic treatment by water steam was studied. The dependence of the rate formation and the yield of the furfural on kinetics values of the process was established.

Фурфурол получают из пентозансодержащего сырья при термокаталитической обработке его водяным паром. Образование фурфурола из пентозанов растительного сырья является многостадийной гетерогенной реакцией, осложненной массообменными процессами. Экспериментальную оценку кинетических характеристик проводят обычно по продуктам, выделенным на промежуточных стадиях процесса, либо по показателям в конце процесса. Экспериментальные значения констант скорости суммарного процесса являются не истинными, а эффективными величинами [1]. Однако именно эффективные значения констант скорости суммарной реакции образования фурфурола позволяют дать конкретную оценку технологического процесса его получения.

Для изучения влияния условий термокаталитической обработки сырья водяным паром на выход фурфурола и деструкцию полисахаридов в целлюлозине была создана установка, позволяющая моделировать режимные параметры получения фурфурола из растительного сырья в промышленных условиях. Установка состоит из автоклава, пароперегревателя, реактора, холодильника и приемника.

Пропитанную катализатором древесину загружали в реактор, подогретый до нужной температуры, герметизировали и через нижний штуцер подавали перегретый водяной пар. Фурфуролсодержащие пары из реактора направляли в холодильник для конденсации. Количественный анализ фурфурола в конденсате проводили методом газо-жидкостной хроматографии. В полученном остатке после отгонки фурфурола (целлюлозине) определяли содержание [2] легко- и трудногидролизуемых полисахаридов (ЛПС, ТПС).

Данные по изучению изменения полисахаридного состава

березовой древесины, пропитанной 1%-ным раствором серной кислоты, в зависимости от температуры представлены в табл. I. Продолжительность обработки 30 мин.

Табл. I. Превращение полисахаридов березовой древесины при термокаталитической обработке

Наименование компонента	Содержание полисахаридов, % от массы а.с.с			
	температура обработки, °C			
	150	160	170	180
1. Водорастворимые вещества	30,26	33,25	37,34	42,65
2. Редуцирующие вещества (РВ) в растворе				
а) до инверсии	8,75	15,24	16,42	20,36
б) после инверсии	19,20	22,50	24,85	28,52
3. ЛПС в остатке	6,24	5,32	4,25	3,28
4. ТПС в остатке	39,25	36,54	33,27	29,54

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что в кислой среде за 30 мин тепловой обработки основная масса ЛПС переходит в водорастворимое состояние. Количество водорастворимых веществ возрастает с повышением температуры. Практически вся масса ЛПС удаляется из целлолигнина при промывке горячей водой. При термообработке при 150°C в раствор перешло 30,26% полисахаридов от массы гидролизующего сырья, а при 180°C - 42,65%. При повышении температуры гидролизуются частично и ТПС. Наряду с образованием моносахаридов протекают и реакции их распада с образованием вторичных продуктов. Основное количество полисахаридов, перешедших в раствор, составляют пентозаны, из которых образуется фурфурол и другие органические соединения.

Содержание ТПС в непрогидролизованном остатке снижается при повышении температуры обработки. При температуре 180°C в раствор перешло более 10% ТПС. Содержание РВ в растворе также возрастает при повышении температуры обработки. Значительное количество полисахаридов переходит в раствор в виде олигосахаридов, о чем свидетельствует увеличение в 1,5-2,0 раза содержания РВ в растворе после инверсии. Ско-

рость деструкции полисахаридов и выход фурфурола при парофазной термokatалитической обработке зависит от концентрации кислоты и температуры (табл.2).

Наиболее высокий выход фурфурола получен при применении для пропитки сырья раствора кислоты с концентрацией 0,5-1,0% и температуре обработки 170-180°C.

Табл.2. Показатели образования фурфурола в условиях термokatалитической обработки

Концентрация серной кислоты, %	Выход фурфурола, % от массы а.с.с при температуре, °C			
	160	170	180	190
0,25	7,44	8,84	9,98	10,62
0,50	8,82	10,92	12,43	11,10
1,00	10,82	11,95	11,55	10,12
1,50	10,48	10,22	8,56	6,85

При 0,25%-ной концентрации кислоты реакция замедляется, а при концентрации кислоты 1,5% и температуре 190°C преобладают вторичные реакции, что приводит к распаду фурфурола и снижению его выхода.

По экспериментальным данным, по уравнению первого порядка рассчитаны эффективные константы скорости суммарного процесса образования фурфурола. Их численные значения представлены в табл.3

Табл.3. Величина эффективных констант суммарного процесса образования фурфурола

Концентрация пропиточного раствора серной кислоты, %	Значение $K \cdot \text{мин}^{-1}$, при температурах, °C			
	160	170	180	190
0,25	0,0051	0,0065	0,0080	0,0089
0,50	0,0065	0,0093	0,0115	0,0096
1,00	0,0092	0,0108	0,0101	0,0082
1,50	0,0087	0,0080	0,0063	0,0046

Анализируя результаты табл.3, следует отметить, что при повышении температуры от 160 до 190°C эффективная кон-

станта скорости суммарного процесса образования фурфурола увеличивается. Однако это увеличение неодинаково для разных условий и изменяется в зависимости от концентрации кислоты, применяемой в качестве катализатора.

Проведено изучение влияния продолжительности термокаталитической обработки на выход фурфурола и содержание полисахаридов в целлолигнине древесины, пропитанной 1%-ным раствором серной кислоты при температуре 170 и 180°C. Продолжительность обработки изменяли от 15 до 120 мин. Результаты эксперимента представлены в табл. 4. Показатели рассчитаны от потенциального содержания фурфурола и полисахаридов в сырье.

Табл. 4. Показатели процесса термокаталитической обработки водяным паром

Продолжительность обработки, мин	Получено фурфурола, %		Содержание полисахаридов в целлолигнине, %			
			ЛГПС		ТГПС	
			170°C	180°C	170°C	180°C
15	17,05	23,85	77,39	70,13	98,56	97,02
30	46,20	44,85	64,86	53,18	97,45	95,60
45	60,46	51,77	53,69	40,23	96,92	94,23
60	66,71	60,33	43,14	32,13	95,77	92,03
75	72,96	64,95	37,37	26,44	94,98	90,30
90	74,93	67,66	32,40	25,69	93,61	86,20
105	76,89	69,43	26,72	25,12	91,90	83,16
120	77,65	70,31	26,82	24,61	90,10	82,00

Анализируя данные табл. 4, следует отметить, что при температуре 170°C основное количество пентозанов прогидролизировалось за 60 мин от начала обработки и образовалось 66,71% фурфурола от его потенциального содержания в исходном сырье. За следующие 60 мин получено 10,9% фурфурола. Содержание полисахаридов в целлолигнине с увеличением продолжительности обработки снижается. В начале процесса содержание легкогидролизуемых полисахаридов в целлолигнине резко уменьшается, а затем снижается постепенно. Это связано с наличием фракций гемицеллюлоз с различной степенью

гидролизуемости [3 - 6]. Скорость гидролитического растворения этих фракций различна. При повышении температуры наряду с гидролизом гемицеллюлоз протекает частичная деструкция и целлюлозы. Количество целлюлозы в целлолигнине снижается до 90% от первоначального содержания. Часть целлюлозы подвергается деструкции и переходит в легкогидролизуемое состояние. В целлолигнине возрастает содержание ЛГПС.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена зависимость выхода фурфурола и деструкции полисахаридов в процессе термokatалитической обработки гревесины от кинетических параметров. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в оптимальных условиях можно получить достаточно высокий выход фурфурола - 10-12% от массы а с с и сохранить ТГПС для дальнейшей переработки методом перколяционного гидролиза с целью получения гексозных моносахаридов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Е.Ф. Производство фурфурола. - М.: Лесная промышленность, 1979.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Лесная промышленность, 1991.
3. Корольков И.И., Хоменко Н.Д. О кинетике гидролиза полисахаридов гемицеллюлоз различных видов растительного сырья // Химия древесины. - 1984. - № 3. - С. 27-29.
4. Корольков И.И., Парамонова Г.Л., Хо-Юань-Лу. Сравнительная характеристика скорости гидролиза полисахаридов различного вида растительного сырья // Журнал прикладной химии. - 1960. - Т. 33. - Вып. 2. - С. 431-438.
5. Корольков И.И. К вопросу о переменной скорости гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов гемицеллюлоз растительной ткани // Журнал прикладной химии. - 1961. - Т. 34. - Вып. 5. - С. 1139-1142.
6. Корольков И.И., Сараф В.Л., Шефова М.В. Аналитическая оценка влияния различных факторов на выход фурфурола при прямом способе его получения из растительного сырья // Гидролизная и лесохимическая промышленность. - 1986. - № 6. - С. 13-15.