

древесины соответствует операции набора весомера с подъемом давления и первым 30 мин перколяции.

Как следует из полученных данных (табл. 2), промывка раствором 2%-ной уксусной кислоты позволяет вывести из реакционной зоны до 5% сахаров от массы а. с. ц., сократив при этом массу сточных вод. Кроме того, снижается зольность целлолигнинов на 30—70%, что должно уменьшить потери серной кислоты на нейтрализацию активных зольных элементов.

Таким образом, проведенными исследованиями установлены потери серной кислоты на нейтрализацию активных зольных элементов целлолигнинов фурфурольных варок, возможность промывки целлолигнинов лютером или раствором уксусной кислоты со снижением массы сточных вод, а также уменьшением зольности целлолигнинов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Корольков И. Н., Лиховид Р. Д., Ши Су-О.* О влиянии концентрации серной кислоты на скорость гидролиза полисахаридов в присутствии зольных элементов сырья // Сб. тр. ВНИИ гидролиз.— 1962.— Т. 10.— С. 28—31.

2. *Коломеец В. И., Самсонов П. И., Шкут В. М.* и др. Получение фурфурола двухфазным гидролизом лиственной древесины с применением монокальцийфосфата // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1984.— № 6.— С. 26—28.

3. *Морозов Е. Ф., Шкут В. М., Кебич М. С.* Конверсия на пентозаните в вв фурфурол под действием на соли в тверда фаза // Целулоза и хартия.— 1980.— № 5.— С. 6—8.

4. *Морозов Е. Ф., Шкут В. М., Кебич М. С., Кузнецова Т. А.* Применение солевых твердофазных катализаторов при получении фурфурола // Гидролиз. произ-во.— 1981.— № 1.— С. 2—4.

5. *Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л.* и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы.— М., 1965.— 412 с.

УДК 547.724.1.001.5:634.0.81

Е. Ф. Морозов, Т. П. Цедрик, М. С. Закленная

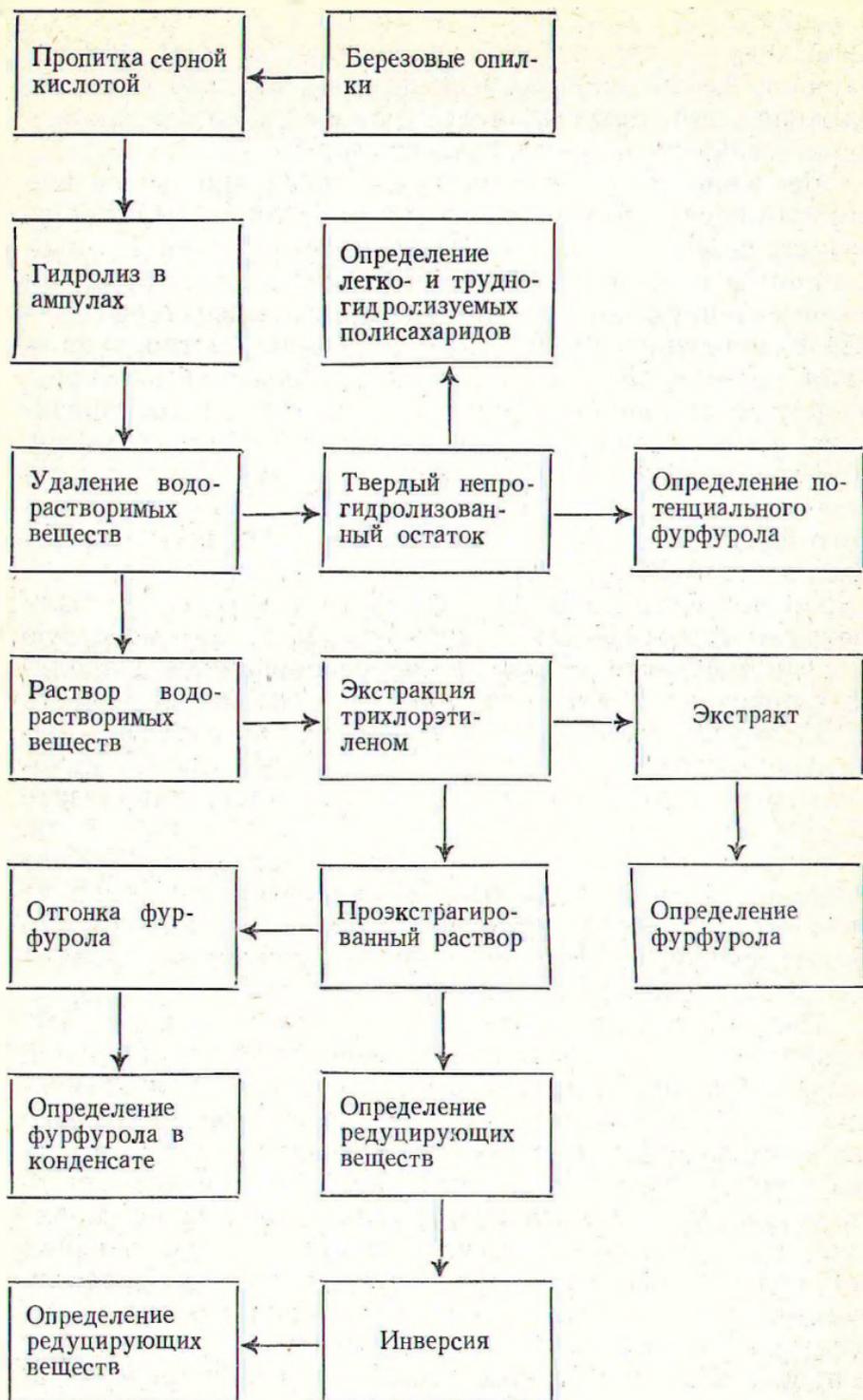
## ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ ПРИ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ В ПРИСУТСТВИИ РАЗБАВЛЕННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

При парофазной обработке растительного сырья в процессе получения фурфурола наряду с образованием фурфурола под действием кислой среды и температуры

происходят превращения трудногидролизующих полисахаридов. Целью нашего исследования явилось изучение влияния температуры на деструкцию полисахаридов в процессе прогрева растительного сырья.

Изучение изменения состава полисахаридов осуществляли следующим образом (см. рисунок). Стеклообразную ампулу с березовыми опилками, пропитанными 1%-ным раствором серной кислоты (1 : 3), запаивали, помещали в глицериновую баню и нагревали при температуре 423—453 К в течение 30 мин. Затем ампулу быстро охлаждали под струей холодной воды, ее содержимое переносили на стеклянный фильтр и отмывали гидролизованную древесину горячей водой до нейтральной реакции. Отмытый остаток подсушивали до воздушно-сухого состояния и определяли в нем массовую долю потенциального фурфурола [1], легко- и трудногидролизующих полисахаридов [2]. Из полученного гидролизата трихлорэтиленом экстрагировали фурфурол и устанавливали методом газожидкостной хроматографии его массовую долю в экстракте [3]. В проэкстрагированном гидролизате определяли массовую долю редуцирующих веществ (РВ) эбулиостатическим методом, затем раствор подвергали инверсии с серной кислотой [4] и снова находили массовую долю РВ. Одновременно в гидролизате определяли массовую долю потенциального фурфурола. Фурфурол отгоняли с водяным паром из 40%-ного раствора серной кислоты [1] аналогично отгонке из твердого остатка прогидролизованной древесины. Содержание фурфурола в полученном конденсате определяли методом газожидкостной хроматографии.

Полученные результаты (см. таблицу) свидетельствуют о том, что за 30 мин тепловой обработки в кислой среде основная масса легкогидролизующих полисахаридов переходит в водорастворимое состояние. Массовая доля водорастворимых веществ возрастает с повышением температуры обработки. Практически все легкогидролизующие полисахариды удаляются из целлюлозы при промывке горячей водой. С увеличением температуры частично гидролизуются и трудногидролизующие полисахариды. Большую часть полисахаридов, перешедших в раствор, составляют пентозаны, из которых в процессе отгонки водяным паром в кислой среде образуется фурфурол. Массовая доля трудногидролизующих полисахаридов в остатке после гидролиза снижается с



Исследование превращения полисахаридов древесины березы при термокаталитической обработке

## Показатели превращения полисахаридов под воздействием термокаталитической обработки

| Компонент   | Массовая доля компонентов полисахаридов, % от массы исходной древесины |       |       |       |
|---|--|-------|-------|-------|
|   | 423 К  | 433 К | 443 К | 453 К |
| Водорастворимые вещества  | 30,22  | 33,25 | 37,34 | 42,65 |
| Фурфурол  |  |       |       |       |
| в растворе до экстракции  | 10,12  | 11,04 | 11,82 | 10,46 |
| в экстракте трихлорэтилена                                      | 1,04   | 1,95  | 2,52  | 3,01  |
| в растворе после экстракции                                     | 9,08   | 9,39  | 9,80  | 9,45  |
| в непрогидролизованном остатке                                  | 4,46   | 3,20  | 2,04  | 1,78  |
| РВ в растворе   |  |       |       |       |
| до инверсии   | 9,75   | 15,64 | 16,28 | 22,36 |
| после инверсии  | 19,80  | 22,71 | 25,91 | 28,85 |
| Легкогидролизуемые полисахариды в непрогидролизованном остатке  | 5,65   | 4,42  | 3,01  | 2,68  |
| Трудногидролизуемые полисахариды в непрогидролизованном остатке | 39,34  | 36,80 | 33,02 | 29,76 |

увеличением температуры. При 423 К в раствор перешло 10,26% трудногидролизуемых полисахаридов. Массовая доля РВ в растворе с повышением температуры обработки также возрастает. Она значительно увеличивается (в 1,5—2 раза) после проведения инверсии.

Скорость реакции с повышением температуры на 10 К возрастает почти в 2 раза. При протекании реакции в кинетической области по правилу Вант-Гоффа с повышением температуры на 10 К увеличивается скорость химической реакции в 2—4 раза [5]. Следовательно, реакция образования фурфурола при температуре 433 К протекает в переходной области. Повышение температуры до 453 К вызывает снижение эффективной скорости реакции образования фурфурола, процесс перемещается в диффузионную область. С увеличением температуры обработки возрастают потери фурфурола. Если при 423 К потери составили 0,14%, то при 453 К — 2,48%. При протекании реакции в диффузионной области происходит диффузионное торможение скорости реакции. Образовавшиеся продукты реакции накапливаются в

частице гидролизуемого материала, не успевают выводится из зоны реакции [6] и подвергаются различным побочным реакциям и вторичным превращениям, что приводит к снижению выхода фурфурола.

Таким образом, в процессе термокаталитической обработки древесины легкогидролизуемые полисахариды переходят в водорастворимое состояние. Скорость гидролиза полисахаридов возрастает с повышением температуры. Одновременно с увеличением скорости образования моносахаридов и их дегидратации с получением фурфурола в кислой среде протекают побочные реакции, которые приводят к распаду образовавшихся продуктов и увеличению их потерь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Милеева Л. В., Ведерников Н. А. Количественное определение пентоз и пентозанов с применением серной кислоты: 5. Анализ растительного сырья на содержание пентозанов и потенциального фурфурола // Химия древесины.— 1980.— № 2.— С. 89—93.
2. Ручай Н. С., Решто М. В., Холькин Ю. И. и др. Экстракционный метод извлечения фурфурола из конденсатов // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1978.— № 4.— С. 10—13.
3. Емельянова И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств.— М., 1969.— 367 с.
4. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Я. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы.— М., 1965.— 411 с.
5. Корольков И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья.— М., 1979.— 263 с.
6. Морозов Е. Ф. Производство фурфурола.— М., 1979.— 200 с.

УДК 676.2

А. Ф. Корф, П. Ф. Валендо

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ КАТИОННЫМИ ПАРАФИНОВЫМИ ДИСПЕРСИЯМИ

В последнее время в целлюлозно-бумажной промышленности все острее встает вопрос о замене дорогостоящих природных вспомогательных веществ синтетическими и использовании в композиции бумаги и картона менее качественных полуфабрикатов при сохранении качества конечной продукции. В связи с этим большой интерес представляет изучение проклейки бумаги ка-