

Е.Ф. Морозов, Р.А. Решто

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ СОЛЕВЫХ И ПРОМОТИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФУРФУРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Наряду с минеральными кислотами, применяемыми в качестве катализаторов при получении фурфурола из растительного сырья, определенный интерес представляют водорастворимые соли и смеси этих солей с минеральными кислотами. В результате исследований ряда авторов, в условиях жидкофазного процесса, а также в парофазных условиях с применением насыщенного водяного пара были получены положительные результаты.

В частности, Н. Орлов и С. Рыклис [1] изучали влияние различных катализаторов на выход фурфурола из льняной костры. Ими установлено, что добавка небольших количеств NaCl и NaHSO_4 в раствор серной кислоты увеличивает выход фурфурола по сравнению с использованием только серной кислоты. Наибольший выход фурфурола достигался при добавке NaCl . Эксперименты по изучению каталитического влияния солей на распад ксилозы, проведенные В.И. Шарковым и В.К. Коноваловым [2], также подтвердили высокую каталитическую активность NaCl в смеси с H_2SO_4 . При получении фурфурола по способу фирмы "Агрифуран" [3] применяется суперфосфатная вытяжка. В батарее автоклавов под давлением 7 - 10 атм выход фурфурола из кукурузной кочерыжки составляет 13% от абсолютно сухого сырья. Н.М. Четвериковым и А.И. Лазаревым [4 - 6], а также А.И. Калниньшем с сотр. [7, 8] в качестве катализатора применялся бисульфат натрия, дающий сравнимое или большее, чем в опытах с серной кислотой, количество фурфурола. Другими авторами [9, 10], с целью ускорения процесса и устранения коррозии аппаратуры, было предложено использовать в качестве катализаторов водорастворимые соли хрома или алюминия, каталитическая активность которых по их данным превышает активность серной кислоты.

Таким образом, применение солевых катализаторов, а также смеси минеральных кислот с солями, выполняющими роль промоторов, в ряде случаев способствует повышению выхода фурфурола и интенсифицирует этот процесс.

С целью изучения каталитической активности некоторых водорастворимых солей и определения степени их активирующего действия на процесс образования фурфурола в условиях нагрева перегретым паром были проведены специальные исследования. В качестве катализаторов использовались соли NaCl , $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и суперфосфатная вытяжка, а также смесь раствора этих солей с серной кислотой. Сырьем служили березовые опилки однородной фракции с размером частиц 1,5–2,0 мм. Растворами солей или смесью их с серной кислотой сырье равномерно смачивалось и подсушивалось для удаления избыточной влаги при комнатной температуре в течение суток. Подсушенное таким образом сырье загружалось в вертикальный металлический реактор и нагревалось перегретым паром, подаваемым в нижнюю часть реактора. Фурфуролсодержащие пары отбирались сверху, конденсировались и собирались в приемник. Во всех опытах продолжительность обработки составляла 8 мин, а температура в слое сырья к концу процесса достигала 200°C . Фурфурольный конденсат анализировался на содержание фурфурола бромид-броматным методом.

Результаты опытов по исследованию сравнительной каталитической активности растворов солей приведены в табл. 1. Для сопоставления приведены также результаты опытов, полученные с серной кислотой, использованной в качестве катализатора. Представленный в табл. 1 коэффициент расхода катализатора определен как отношение его расхода в каждом опыте к выходу фурфурола. Сравнение результатов опытов по выходу фурфурола и коэффициенту расхода катализатора позволяет сделать общий вывод о том, что испытанные солевые катализаторы по сравнению с серной кислотой в условиях эксперимента обладают меньшей активностью. Это можно объяснить, в частности, тем, что в процессе нагрева перегретым паром, по мере удаления влаги, содержащейся в сырье, происходит кристаллизация солей, в результате чего прекращается их каталитическое действие. В связи с низким выходом фурфурола использование всех испытанных солей в качестве самостоятельных катализаторов при гетерофазном процессе следует считать нецелесообразным.

Исследование влияния этих же солевых катализаторов в смеси с серной кислотой проводилось в аналогичных условиях,

Табл. 1. Показатели сравнительной каталитической активности солевых катализаторов

№	Вид катализатора	Количество катализатора, % от а.с.с.	Выход фур-фуурола, % от а.с.с.	Коэффициент расхода катализатора
1	NaCl	0,25	1,53	0,16
2	"	0,5	1,85	0,27
3	"	1,0	2,25	0,44
4	Суперфосфатная вытяжка	0,25	0,40	0,62
5	"	0,5	0,78	0,64
6	"	1,0	1,45	0,69
7	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,25	1,60	0,15
8	"	0,5	2,12	0,23
9	"	1,0	3,87	0,26
10	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,25	0,65	0,38
11	"	0,5	0,93	0,53
12	"	1,0	1,54	0,65
13	H_2SO_4	0,25	2,24	0,11
14	"	0,5	3,75	0,13
15	"	1,0	6,20	0,16

т.е. продолжительность обработки сырья, пропитанного смешанным катализатором, составляла 8 мин, конечная температура = 200°C. Количество серной кислоты во всех случаях составляло 1% к весу абсолютно сухого сырья, а соли в виде раствора перед пропиткой смешивались с кислотой в количестве от 0,05 до 0,25% к сырью. Результаты, полученные при выполнении экспериментов, представлены в табл. 2.

Разница выхода фурфурола в сравнении с контрольным опытом, а также коэффициент расхода солевого катализатора, определенный как отношение расхода соответствующей соли к этой разнице, показаны для выявления роли добавляемых солей при оценке полученных результатов.

Как следует из табл. 2, исследуемые промотированные катализаторы существенно отличаются по своей активности. Добавление NaCl приводит к снижению выхода фурфурола и с увеличением количества соли ее отрицательное влияние возрастает.

Табл. 2. Показатели сравнительной каталитической активности промотированных катализаторов

№	Вид катализатора	Количество, % от а.с.с.	Выход фурфуrolа, % от а.с.с.	Разница выхода фурфуrolа в сравнении с H_2SO_4	Коэффициент расхода со- левого катализатора
1	NaCl	0,05	5,96	- 0,24	- 0,21
2	"	0,1	3,70	- 2,5	- 0,04
3	"	0,25	1,95	- 4,25	- 0,06
4	Суперфосфат- ная вытяжка	0,05	6,35	+ 0,15	+ 0,33
5	"	0,1	6,67	+ 0,47	+ 0,21
6	"	0,25	6,89	+ 0,69	+ 0,36
7	$NaHSO_4 \cdot H_2O$	0,05	6,54	+ 0,34	+ 0,14
8	"	0,1	7,10	+ 0,90	+ 0,29
9	"	0,25	7,32	+ 1,12	+ 0,22
10	$Cr(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	0,05	7,15	+ 0,95	+ 0,05
11	"	0,1	7,33	+ 1,13	+ 0,08
12	"	0,25	7,87	+ 1,67	+ 0,15
13	H_2SO_4	1,0	6,20	-	-

тает. Это можно объяснить взаимодействием между кислотой и солью, в результате чего образуется слабогидролизующая кислая соль и хлористый водород [11, 12], который, хотя и является сильным катализатором, но в условиях отгонки фурфуrolа перегретым паром удаляется из реакционной зоны.

Слабое каталитическое действие смеси серной кислоты с суперфосфатной вытяжкой объясняется низкой каталитической активностью H_3PO_4 . Добавление бисульфата натрия существенно повышает выход фурфуrolа по сравнению с серной кислотой.

Наиболее четко роль добавляемой соли, как активатора процесса, проявляется при использовании сульфата хрома. Это видно прежде всего по значительному увеличению выхода фурфуrolа по сравнению с контрольным. Кроме того, сравнение величины, характеризующей относительный расход катализатора к полученному фурфуrolу в первом случае (табл. 1) и анало-

гичного показателя, определенного в табл. 2, свидетельствует о том, что расход бисульфата хрома на образование фурфурола во втором случае в несколько раз ниже.

Таким образом, исследование каталитической активности серной кислоты, промотированной некоторыми водорастворимыми солями в специфичных условиях гетерофазного процесса, осложненного недостатком воды, показало, что наиболее эффективным активатором является сульфат хрома.

Л и т е р а т у р а

1. Н. Орлов, С. Рыклис. ЖПХ, №6, 910 (1933).
2. В.К. Коновалов, В.И. Шарков. Лесной журнал, № 2, (1966).
3. Гийонно. Франц. пат. № 1161087.
4. Н.М. Четвериков, А.И. Лазарев. Химическое использование растительных отходов. Л., 1935.
5. Н.М. Четвериков, А.И. Лазарев. Фурфурол и его производство. М., 1933.
6. Н.М. Четвериков, А.И. Лазарев. А.И.Ж. химическ. промышлен., № 1, 72 (1934).
7. А.И. Калниньш, Г.Э. Домбург, С.М. Левенделе. Труды Института лесохозяйственных проблем и химии древесины АН Латв. ССР, 19, 213 (1960).
8. А.И. Калниньш, Я.А. Сурна. Изв. АН Латв. ССР, № 11, 107 (1959).
9. В.И. Шарков, И.И. Корольков, В.П. Леванова. Авт. свидетельство СССР № 123956 от 20/XI-1959.
10. В.К. Коновалов, В.И. Шарков. Лесной журнал, № 2 (1966).
11. А.А. Щербаков, Л.В. Пустовойт. Химия древесины, № 8, 1971.
12. В.П. Леванова, В.И. Шарков. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 7, 1956.