

Катализатор	Отношение констант скорости $\frac{K_1}{K_2}$	Коэффициент относительной активности катализаторов в реакции			Отношение $\frac{K_1}{K_3}$	Выход фурфурола, % от абс. сухого сырья
		гидролиза пентозанов K'_1	дегидратации пентоз K'_2	разложения фурфурола K'_3		
Без катализатора	5,06	1,00	1,00	1,00	1,00	6,38
H ₂ PO ₄	5,16	1,95	2,09	1,15	0,93	9,85
HNO ₃	11,70	4,20	1,79	1,71	2,35	9,00
H ₂ SO ₄	12,78	8,50	3,46	2,32	2,74	8,04
HCl	16,47	20,10	6,20	4,35	3,24	6,15
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	4,71	1,44	1,54	1,00	0,94	10,40
NH ₄ NO ₃	4,91	1,53	1,58	1,00	0,96	10,43
NH ₄ Cl	4,63	1,91	2,09	1,22	0,92	10,00

шую возможность вступать в побочные реакции.

Таким образом, основным химическим процессом конверсии пентозанов в фурфурол, определяющим его реальный выход из сырья, следует считать стадию дегидратации пентоз. Целесообразно подбирать такие катализаторы, которые способны обеспечить максимальную скорость дегидратации пентоз и тем самым свести к минимуму возможность развития побочных реакций, приводящих к образованию промежуточных продуктов.

Анализ кинетических закономерностей образования и разложения фурфурола под действием катализаторов, существенно отличающихся своей активностью, позволяет также объяснить причины низкого выхода фурфурола при так называемых бескислотных методах его получения. Во всех вариантах этих методов, основанных на конверсии пентозанов под действием органических кислот, образующихся при нагревании сырья, выход фурфурола не превышает 35—40 % от теоретически возможного, что значительно ниже, чем в методах, где используются катализаторы с более высокой активностью. Содержание же фурфуролообразующих компонентов в целлюлозине в обоих случаях практически одинаково. Данные о кинетике образования фурфурола в присутствии серной кислоты и в варианте без катализатора свидетельствуют также о том, что во

втором случае разложение ксилитозы происходит медленнее, а скорость разложения фурфурола в обоих случаях имеет одинаковый порядок [3]. Очевидно, что наряду с примерно одинаковыми условиями разложения уже образовавшегося фурфурола основную долю повышенных потерь при бескислотных методах следует отнести за счет медленно протекающих промежуточных стадий дегидратации.

В соответствии с принятой в промышленности технологией основным катализатором превращения пентозанов в фурфурол служит серная кислота с концентрацией, необходимой для достижения требуемой скорости лимитирующей стадии процесса, т. е. дегидратации пентоз в фурфурол. При этом неизбежно интенсифицируются процессы гидролитической деструкции трудногидролизуемых полисахаридов и разложение как продуктов гидролиза целлюлозы, так и фурфурола. А при переработке лиственной древесины разложение целлюлозы на стадии фурфурольной варки происходит до такой степени, что получать из нее сахара перколяционным методом гидролиза становится невозможно.

Активность солевых катализаторов значительно ниже, чем минеральных кислот. Но очень важно, что первые, оказывая равное влияние на скорость гидролиза пентозанов и дегидратацию пентоз, почти не способствуют разложению фурфурола и трудногидролизуемых полисахаридов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаева Н. С., Филатова А. М., Шкарбанов Н. А. Парофазный гидролиз гемицеллюлоз стержней початков кукурузы в производстве ксилита // Гидролизная и лесохимическая пром-сть.— 1983.— № 1.— С. 25.
2. Морозов Е. Ф. Производство фурфурола.— М.: Лесная пром-сть, 1979.
3. Maciejewski Ldzislaw, Król Piotr, Rutkowska Elzbieta. Исследование реакции образования фурфурола из пентозанов (Badania reakcji powstawania furfuralu z pentozanów) // Przemysl chemiczny.— 1981.— Т. 60.— № 4.— С. 203—206.

УДК 630*863:547.724.1:543.06

Зависимость коэффициента испарения фурфурола от его содержания в жидкой фазе

В. Н. ПАВЛЕЧКО, кандидат технических наук, Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт микробиологических производств (ВНИИМП)

В последнее время графические методы расчета ректификационных колонн, не имеющие себе равных по наглядности, уступают место аналитическим и методам, в которых основные расчетные операции выполняются на ЭВМ. В связи с этим значительный интерес представляют зависимости между равновесными составами паровой и жидкой фаз бинарных систем.

Для определения равновесных составов паровой и жидкой фаз бинарной системы вода — этанол при атмосферном давлении используют уравнение Цыганкова [1] вида

$$y = Ax + B,$$

где y , x — содержание этанола в паровой и жидкой фазах соответственно, % мол.;

A , B — коэффициенты.

Для бинарной системы вода — фурфурол зависимость между равновесными составами паровой и жидкой фаз отсутствует. Известная в литературе [1] зависимость коэффициента испарения фурфурола как функция содержания этанола в трех-

компонентной системе этанол — вода — фурфурол вида

$$K = 18,2e^{-0,1004x} + 0,13$$

имеет узкую область приложения и для бинарной системы вода — фурфурол не может быть использована.

В связи с этим был проведен анализ зависимости коэффициента испарения от содержания фурфурола в жидкой фазе (табл. 1). При этом были использованы литературные данные [2] опытного определения составов равновесных фаз жидкости и пара бинарной системы вода — фурфурол при давлении 760 мм рт. ст. В результате проведенного анализа получено относительно простое эмпирическое уравнение

$$K = 2 \frac{12-x}{3+x},$$

справедливое со средней точностью 0,87 % в диапазоне содержания фурфурола в жидкой фазе 0—4 % мол. (табл. 1). Не-

Таблица 1

x , % мас. [2]	y , % мас. [2]	x , % мол.	y , % мол.	$K_{оп} = \frac{y}{x}$	$K_{расч}$	ΔK , %
0,2	1,5	0,0376	0,2847	7,5804	7,8762	+3,75
0,4	3,0	0,0752	0,5766	7,6628	7,7554	+1,19
0,6	4,4	0,1130	0,8556	7,5682	7,6370	+0,90
0,8	5,8	0,1510	1,1413	7,5591	7,5208	-0,51
1,0	7,0	0,1890	1,3916	7,3620	7,4073	+0,61
1,5	10,0	0,2847	2,0408	7,1678	7,1332	-0,48
2,0	12,7	0,3812	2,6552	6,9656	6,8726	-1,32
2,5	15,0	0,4785	3,2028	6,6939	6,6244	-1,05
3,0	17,1	0,5766	3,7236	6,4584	6,3878	-1,10
3,5	19,0	0,6755	4,2129	6,2370	6,1622	-1,21
4,0	20,7	0,7752	4,6660	6,0192	5,9466	-1,22
4,5	22,2	0,8758	5,0785	5,7989	5,7403	-1,02
5,0	23,6	0,9772	5,4748	5,6025	5,5430	-1,07
5,5	24,8	1,0796	5,8239	5,3845	5,3537	-0,76
6,0	25,8	1,1826	6,1205	5,1752	5,1726	-0,05
6,5	26,8	1,2867	6,4238	4,9924	4,9984	+0,12
7,0	27,7	1,3916	6,7022	4,8160	4,8312	+0,32
7,5	28,5	1,4975	6,9540	4,6438	4,6704	+0,57
8,0	29,2	1,6043	7,1780	4,4743	4,5156	+0,92
8,5	29,9	1,7120	7,4053	4,3256	4,3667	+0,94
9,0	30,5	1,8206	7,6027	4,1759	4,2233	+1,12
10,0	31,7	2,0408	8,0056	3,9228	3,9514	+0,72
11,0	32,6	2,2649	8,3149	3,6712	3,6981	+0,73
12,0	33,3	2,4931	8,5597	3,4334	3,4614	+0,81
13,0	33,9	2,7254	8,7725	3,2188	3,2398	+0,65
14,0	34,4	2,9619	8,9521	3,0224	3,0220	+0,32
15,0	34,7	3,2028	9,0608	2,8290	2,8365	+0,26
16,0	34,8	3,4483	9,0972	2,6382	2,6524	+0,53
17,0	34,9	3,6983	9,1337	2,4697	2,4787	+0,36
18,0	35,0	3,9532	9,1703	2,3197	2,3197	-0,22
18,4	35,2	4,0660	9,2437	2,2734	2,2457	-1,23

которое превышение отклонения расчетных и опытных значений коэффициента испарения вызвано, вероятно, как видно из сравнения опытных данных различных исследователей [2—4], погрешностями округления результатов опытов (табл. 1, 2). При содержании фурфурола в жидкости 3,2 % мол. расчетное значение коэффициента испарения на 6,44 % меньше его опыт-

Таблица 2

x , % мас. [4]	y , % мас. [4]	x , % мол.	y , % мол.	$K_{оп} = \frac{y}{x}$	$K_{расч}$	ΔK , %
0,5	3,7	0,0941	0,7152	7,6004	7,6959	+1,26
1,0	7,0	0,1890	1,3916	7,3620	7,4073	+0,61
3,0	17,1	0,5766	3,7236	6,4584	6,3878	-1,10
5,0	23,6	0,9772	5,4748	5,6025	5,5430	-1,07
10,0	31,7	2,0408	8,0056	3,9228	3,9514	+0,72
15,0	36,45	3,2028	9,7101	3,0318	2,8365	-6,44

ного значения по результатам работы [4], но на 0,26 % больше опытного значения по результатам работы [2]. Расхождение остальных расчетных и опытных значений коэффициента испарения не так значительно, что позволяет рекомендовать полученное уравнение в расчетах основных и очистных фурфурольных колонн.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стабников В. Н., Николаев А. П., Мандельштейн М. Л. Ректификация в пищевой промышленности.— М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982.— С. 36—37.
2. Сергеева В. И., Домбург Г. Э. Образование фурфурола и методы его получения.— Рига: Изд. АН Латвийской ССР, 1962.— С. 9—10.
3. Цирлин Ю. А. Ректификация фурфурола.— М.: Лесная пром-сть, 1971.— С. 178.
4. Мельников Н. П., Цирлин Ю. А. Равновесие пар — жидкость при повышенном давлении для системы фурфурол — вода // ЖПХ.— 1956.— Т. 29.— № 9.— С. 1456—1459.

УДК 630*863:547.724.1.001.2

Ю. М. БАЖЕНОВ, В. И. ГОРОБИНСКАЯ,
СКФ ВНИИГидролиза**Адсорбционное извлечение фурфурола из
низкоконцентрированных растворов**

Один из источников загрязнения окружающей среды гидролизными заводами — лютер основной ректификационной колонны, содержащей 0,02—0,05 % мас. фурфурола. При нарушении работы колонны количество фурфурола в лютере может быть и больше. Так, Краснодарский химкомбинат каждый час сбрасывает в канализацию 20 м³ лютера с содержанием в нем фурфурола 0,5 кг/т, а Кропоткинский химический завод — 50 м³ с содержанием фурфурола 0,2 кг/т. Выделить фурфурол из таких низкоконцентрированных растворов ректификацией практически невозможно.

В литературе сообщается о способности фурфурола адсорбироваться на силикагелях [1], активной окиси алюминия [2], активных углях [3]. Анализ этих данных показывает, что наиболее эффективен активный уголь. При этом необходимо отметить, что в работах [2, 3] исследовалась адсорбция фурфурола из модельных двухкомпонентных растворов при комнатной температуре. Извлечению фурфурола из производственного лютера посвящена работа [4], в которой авторы отмечают, что проведено только два адсорбционно-десорбционных цикла. Отмечается сложность регенерации адсорбента, из-за чего процесс трудно осуществить в промышленности.

В настоящей статье сообщаются результаты изучения возможности адсорбции фурфурола из низкоконцентрированных водных растворов, в частности из лютера основной ректификационной колонны. Для упрощения технологической схемы процесса и снижения энергозатрат фурфурол извлекали при

температуре промышленного потока (лютера) 100 °С. Объектами исследования служили модельные водные растворы и производственный лютер Краснодарского химкомбината. Концентрация фурфурола в исходных растворах составляла 0,052—0,29 % мас. и определялась спектрофотометрическим методом.

№ цикла	Исходная концентрация фурфурола, % мас.	Динамическая емкость до «проскока», % мас.	Количество фурфурола, г/г		Высота работающего слоя, см
			адсорбированного	десорбированного	
Уголь марки СКТ					
1	0,29	24,5	3,93	3,85	17
2	0,26	32,5	5,24	5,14	
13	0,32	25,8	4,16	4,03	
14	0,29	25,2	4,06	3,90	
15	0,029	12,0	1,92	1,06	
16	0,029	0,38	0,06	Отсутствует	
Уголь марки АРТ					
1	0,052	12,8	2,50	2,38	31
2	0,029	12,5	2,45	2,40	
5	0,29	12,0	2,36	2,20	
11	0,029	12,1	2,37	2,30	
14	0,029	12,4	2,42	2,32	
Уголь марки БАУ					
10	0,052	11,2	1,68	1,56	45
12	0,029	10,7	1,60	1,54	
15	0,29	11,0	1,65	1,58	
16	0,029	11,0	1,60	1,54	

Примечание. В циклах 1, 2, 13, 14 на угле СКТ использована искусственная смесь, во всех остальных циклах этого и других углей — производственный лютер.