

Перколяционный гидролиз сырья из древесно-кустарниковой растительности

А. П. МАТВЕЙКО, кандидат технических наук, Е. Ф. МОРОЗОВ, кандидат технических наук, Ф. М. ОЛЕХНОВИЧ, старший научный сотрудник, В. А. ДОБРОВОЛЬСКИЙ, В. П. БАРАНЧИК, инженеры, Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Г. И. ЗДОРОВЦЕВ, инженер, Госплан БССР, Д. А. КАЛИНКИН, В. Р. ВААКС, М. А. ЗИНИНА, инженеры, Бобруйский гидролизный завод

Расширение сырьевых ресурсов для гидролизной промышленности — весьма актуальная задача. Наряду с традиционными видами сырья, используемыми в процессах гидролитической переработки, необходимо изыскивать новые, пока неиспользуемые растительные материалы. К числу их можно отнести древесно-кустарниковую растительность, произрастающую на мелиорируемых землях. Запасы этого сырья в нашей стране огромны, особенно на севере и западе европейской части СССР.

Работы, проведенные сотрудниками Белорусского технологического института им. С. М. Кирова, показали, что и в Белоруссии имеются большие запасы древесно-кустарниковой растительности на землях, подлежащих мелиорации. Так, общая площадь объектов мелиорации в БССР на перспективу превышает 2,5 млн. га, в том числе почти 500 тыс. га ее покрыто кустарником, количество которого составляет около 10 млн. пл. м³. Большие объемы его, подлежащие удалению с объектов мелиорации, позволяют существенно расширить сырьевую базу гидролизной промышленности. Следует иметь также в виду, что в настоящее время нет потребителей такого древесного сырья и оно все равно будет уничтожено при проведении мелиоративных работ.

Обследование площадей, подлежащих мелиорации в БССР, показало, что древесно-кустарниковая растительность на этих объектах представлена в основном ольхой, березой, осинкой, ивой и в значительном количестве крушиной, рябиной, елью и дубом.

Для определения возможности переработки этого сырья методом гидролиза были проведены промышленные испытания. Заготовленное сырье включало 68% ольхи, 13 березы, 12 осины, 5 ивы и 2% крушины, рябины, ели и дуба. После измельчения этого древесного сырья (с ветвями) на дисковой рубильной машине МРГ-18 оно имело следующий гранулометрический состав: щепы 71%, тонких прутьев 24, частиц размером 2—5 мм 4 и менее 2 мм 1%. Содержание легкогидролизующих полисахаридов составляло 20,5%, трудногидролизующих — 43,2, пентозанов — 19,8%. Влажность сырья — 50%.

Испытания проводили на Бобруйском гидролизном заводе в гидролизаторе емкостью 18 м³. В аппарат загружали 6,5 т натурального сырья, или 3,25 т абс. сухого. Варку вели по режиму, представленному в табл. 1, который незначительно отличался от принятого на заводе при переработке традиционного сырья, состоящего из смеси щепы и опилок лиственной и хвойной древесины. В течение всей варки выдача гидролизата не лимитировалась, перепад давления не превышал 1,5—2,5 кгс/см². Контроль за варкой осуществлялся путем регистрации параметров режима, а также анализа проб гидролизата, отбираемых через каждые 20 мин. Анализировалась также средняя проба лигнина, отобранная после выстрела.

Динамика изменения состава гидролизата в процессе перколяции представлена в табл. 2. Средняя проба гидролизата содержала 0,036% фурфурола. Инверсия гидролизата с 3%-ной серной кислотой существенного прироста РВ не дала. При фактиче-

Таблица 1

Операция	Время, мин	Избыточное давление, кгс/см ²	Подано воды, м ³	Подано кислоты, л	Выдано гидролизата за период, м ³	Показания весомера, т
Загрузка	15	—	4	25	—	9
Прогрев со сдувкой при избыточном давлении 3 и 5 кгс/см ²	35	6	—	—	—	10
Перколяция	20	6—7	6	20	6,5	9,5
	20	7—9	6	15	6,0	9,0
	20	9—11	5	15	6,0	8,5
	20	11	5	15	6,0	8,0
Промывка	20	11	5	—	5,0	8,0
Отжим	30	11—6	—	—	2,5	4,5
Выгрузка лигнина и осмотр	15	6—0	—	—	—	—
Итого	195	—	31	90	32	—

Таблица 2

Отбор проб от начала перколя- ции, мин	Содержание РВ, %	Кислотность, %	
		минеральная	органическая
5	3,06	0,49	0,44
25	2,87	0,61	0,37
45	2,24	0,44	0,32
65	1,78	0,44	0,29
85 (промывка)	1,78	0,39	0,37
105 (отжим)	2,24	0,37	0,17
Среднее	2,36	0,45	0,32

ском отборе гидролизата с варки, равном 34,8 м³, выход РВ составил 821 кг. Анализ лигнина пока-

зал, что он содержит 37% трудногидролизуемых полисахаридов, 1,7 неотмытых РВ и 0,31% кислот.

Промышленные испытания нового вида сырья показали его пригодность для перколяционного гидролиза, при плотности загрузки 180 кг/м³ по абс. сухому сырью оно сохраняет хорошую фильтрующую способность в течение всей варки. Относительно низкий выход РВ с варки обусловлен несовершенством примененного режима гидролиза. В результате этого содержание РВ в жидкости после отжима было очень высоким, а количество трудногидролизуемых полисахаридов в лигнине более чем вдвое превышало допустимые пределы. Высокое содержание пентозанов указывает также на рациональность использования этого вида сырья для получения фурфурола.

УДК 668.534.62

Л. П. МЕТЕШКИНА,
Т. Г. ГОРЮНОВА,
А. В. МЕДВЕДЕВА,
З. Л. ЧИСТЯКОВА, Г. Е. СМИРНОВ,
инженеры, горьковский завод
«Оргсинтез»

Совершенствование процесса формилирования камфена в камфарном производстве

Одна из стадий получения камфары изомеризационным методом — формилирование камфена. На горьковском заводе «Оргсинтез» этот процесс осуществляют в две стадии. Первую проводят при температуре 70—80°C 96—98%-ной муравьиной кислотой, загружаемой в количестве 1,25 моля на 1 моль камфена, продолжительность реакции — 3 ч; вторую — при температуре 20°C в присутствии катализатора — 96%-ной серной кислоты (загружается из расчета 1,1 моля на 1 моль воды, находящейся в муравьиной кислоте), продолжительность реакции — 15—20 ч. Процесс формилирования контролируют по содержанию эфиров (определяется методом омыления) и останавливают, когда прирост эфиров прекращается или количество их начинает снижаться.

Ранее было замечено, что при формилировании камфена в присутствии серной кислоты при температуре, превышающей 20°C, качество камфары ухудшается. Это объясняли образованием во время реакции других эфиров [1], возможно эфира изокамфанола (псевдоборнеола) [2], который в дальнейшем превращается в изокамфанон, снижающий температуру плавления камфары.

Сотрудники научно-исследовательской лаборатории завода «Оргсинтез» совместно с работниками камфарного цеха изучали реакцию формилирования и образования побочных продуктов в зависимости от температуры процесса и количества катализатора (серной кислоты).

Состав эфиров определяли газожидкостной хроматографией. В качестве жидкой фазы испытывали: полиэтиленгликольантарат, полиэтиленгликольадипат, трикрезилфосфат и апиезон L. При хроматографировании на первых трех фазах время удерживания изокамфилформиата и изоборнеола совпадало, а на апиезоне L пик изокамфилформиата

на хроматограмме выделялся отдельно. Анализы проводили на хроматографе «Цвет-4» в колонке из нержавеющей стали длиной 3000 и диаметром 3 мм, заполненной твердым носителем — хромосорбом «W» зернением 60—80 меш. и жидкой фазой — апиезоном L, взятой в количестве 25% к твердому носителю. Температуру термостата поддерживали 120°C. Газ-носитель — гелий пропускали со скоростью 2 л/ч. Компоненты идентифицировали по времени удерживания и путем добавки в пробу чистых веществ [3].

Для лабораторных опытов использовали технический камфен температурой плавления 42°C, содержащий (в %): основного вещества — 73,7, трициклена — 21,9, циклофенхена — 1,6, γ-фенхена — 1,6, Δ³-карена — 0,3, компонента X — 0,9. Муравьиную кислоту 96,1%-ной концентрации загружали в количестве 1,25 моля на 1 моль камфена.

Формилирование проводили в трехгорлой стеклянной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Колбу помещали в термостат. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые промывали от кислот насыщенным водным раствором хлористого натрия и анализировали методом газожидкостной хроматографии по описанной методике. Первую стадию вели при температуре 70°C в течение 3 ч. Полученные эфиры содержали 50,5—52% изоборнилформиата, 0,5—1,2 фенхилформиата и 1,0—1,5% изокамфилформиата. Вторую стадию вели при температуре 20, 30, 40 и 60°C. Катализатором служила 95,7%-ная серная кислота, взятая из расчета 1,1 моля на 1 моль воды, содержащейся в муравьиной кислоте. Продолжительность слива серной кислоты варьировали таким образом, чтобы температура реакционной смеси была в пределах заданной. Со-