

М. О. Шевчук, аспирант; Е. П. Шишаков, зав. лабораторией;  
М. А. Зильберглейт, профессор

### ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПАРОФАЗНОЙ ОБРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Data under the maintenance acetic groups, cindery elements, lignin, polihydrocarbons in wood of a birch, an oak and cores of corncobs are resulted dynamics of formation of an acetic acid as a result of vapour-phase processing vegetative raw material. During studying vapour-phase processing vegetative raw material it has been established, that hydrolytic stability acetic groups in conditions of vapour-phase processing is various. Most easily formed acetic groups of wood of an oak, it is more difficult from cores of corncobs (CC) and wood of a birch. Entering of the sour catalyst accelerates formation acetic groups, catalytic action mineral and organic acids possess. The temperature considerably increases speed of formation of an acetic acid, especially it is brightly expressed at use as object of research CC. From birch wood in autocatalytic process at 180°C for 2 h it is allocated as much an acetic acid (3,3%), how many and at vapour-phase processing ecstraction wood of an oak.

**Введение.** Большое влияние на процесс образования и распада фурфурола оказывает уксусная кислота, образующаяся в результате гидролиза ацетильных групп растительного сырья.

В настоящий момент недостаточное внимание в литературе уделено образованию уксусной кислоты из растительного сырья в результате парофазной обработки сырья, применяемой при получении фурфурола. Поэтому нельзя сказать с полной уверенностью, уксусная кислота какой концентрации находится в парах сырья. Следовательно, нельзя ответить на вопрос, какое каталитическое воздействие оказывает уксусная кислота, образующаяся под действием высоких температур в результате реакции отщепления ацетильных групп полисахаридов либо внесенная извне, на процесс гидролиза полисахаридов, дегидратацию моносахаров и разложение фурфурола.

Сведения о содержании уксусной кислоты в древесных и сельскохозяйственных растительных отходах представлены в работах [1], [2]. По этим данным древесина березы содержит 4,3–5,9% ацетильных групп, бука – 2,34%, осины – 3,7–3,8%, липы – 6,63%, дуба – 3,1–3,6%, стержни кукурузных початков – 3,1–4,4% от массы абсолютно сухого сырья (а. с. с.). Приведенные выше данные можно рассматривать как ориентировочные, поскольку химический состав сырья не является постоянным [2]. Тем не менее, эти сведения не дают представления о динамике образования уксусной кислоты в процессе фурфурольной варки растительного сырья.

**Основная часть.** Был произведен ряд экспериментов для получения данных по динамике образования уксусной кислоты. Применялись стальные автоклавы емкостью 150 мл из нержавеющей стали, которые прогревались до заданной температуры перед загрузкой в них

образцов сырья. Нагрев автоклавов производился в воздушном термостате, заданная температура внутри автоклава достигалась за 5–9 мин нагревания. Точность регулировки термостата поддерживалась в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ . После проведения процесса автоклавы быстро охлаждались в холодной воде. Содержание летучих органических кислот в образцах растительного сырья, подвергшихся парофазной обработке, производилось по методике [3, с. 202], в которую были внесены некоторые изменения. В эбулиостат помещалось около 2 г исследуемого растительного материала, частицы которого не превышают 1 мм, и 20 мл 0,025 н. серной кислоты.

За 30 мин отгонялось 200 мл конденсата, содержащего летучие органические кислоты, которые определяли по общепринятым методикам в гидролизном производстве [4]. Параллельно проводились контрольные опыты с использованием нативного древесного сырья. Опыты показали, что в данных условиях отщепляется 0,05–0,1% уксусной кислоты от массы а. с. с., и это было учтено в дальнейших исследованиях.

Объектом исследования являлось технологическое сырье, применяемое на Речицком опытно-промышленном гидролизном заводе (РОПГЗ) для получения фурфурола: одубина (проэкстрагированная древесина дуба), образующаяся в экстрактовом цехе РОПГЗ, древесина березы (древесная составляющая отхода окорки чураков Гомельского фанерно-спичечного комбината), стержни кукурузных початков (СКП). Данные по химическому составу используемого сырья представлены в таблице. Содержание ацетильных групп составило в древесине березы 5,9% от массы а. с. с., в одубине – 3,6%, в СКП – 3,5%. Воздушно сухое сырье пропитывалось растворами серной и уксусной кислот до влажности 51,5%.

Характеристика сырья

Вид сырья	Содержание ацетильных групп, % от массы а. с. с.	Зольность, % от массы а. с. с.	Активная зольность, % от массы а. с. с.	Содержание ТГПС, % от массы а. с. с.	Содержание ЛГПС, % от массы а. с. с.	Содержание лигнина, % от массы а. с. с.
Одубина	3,6	0,41	0,2	38,5	20,3	27,5
Древесина березы	5,9	0,15	0,07	37,3	26,7	22,1
СКП	3,5	3,305	1,315	33,4	38,1	15,2

В контрольном опыте сырье пропитывалось водой. Как видно из графика, представленного на рис. 1, за 2 ч из одубины, пропитанной 0,1 н. серной кислотой, при температурах 150 и 180°C выделяется 3,4 и 3,8% уксусной кислоты.

При 180°C наблюдается образование уксусной кислоты в количестве, превышающем значение содержания ацетильных групп, полученное по методу Шоргера. Это может быть вызвано разрушением лигнина под действием серной и уксусной кислот и температуры, в результате чего могла образоваться уксусная кислота.

Из одубины влажностью 51,5% в автокаталитическом процессе выделение уксусной кислоты происходит менее интенсивно, чем при использовании в качестве пропитывающего раствора 0,1 н. серной кислоты. Уменьшение концентрации серной кислоты в пропитывающем растворе с 0,1 н. до 0,025 н. приводит к уменьшению скорости образования уксусной кислоты. Кривая образования уксусной кислоты в автокаталитическом процессе практически совпадает с зависимостью, полученной при использовании одубины, пропитанной 0,025 н. серной кислотой. При температуре 180°C за 2 ч выделяется 2,7% уксусной кислоты, а при

последующем нагревании выделение уксусной кислоты происходит в незначительном количестве. При 150°C в интервале времени 30–120 мин идет непрерывное отщепление ацетильных групп.

На рис. 2 представлены зависимости образования уксусной кислоты из березовой древесины, пропитанной серной кислотой. При 180°C из березовой древесины, пропитанной 0,1 н. серной кислотой, за 120 мин отщепляется 4,5% уксусной кислоты, что составляет 76% от определяемого по методу Шоргера. Это говорит о том, что часть ацетильных групп березовой древесины более прочно связана с лигноуглеводным комплексом, чем в одубине.

Катализаторами, ускоряющими отщепление ацетильных групп, являются не только минеральные кислоты, но и сама уксусная кислота, образующаяся в результате парофазной обработки сырья или внесенная извне. На рис. 3 показана динамика образования уксусной кислоты из ацетильных групп сырья под действием 1 и 2%-ной уксусной кислоты, а также под действием смешанного катализатора, состоящего из 1%-ной уксусной и 0,05 н. серной кислот. Использование 1 и 2%-ной уксусной кислоты приводит к получению схожих зависимостей.

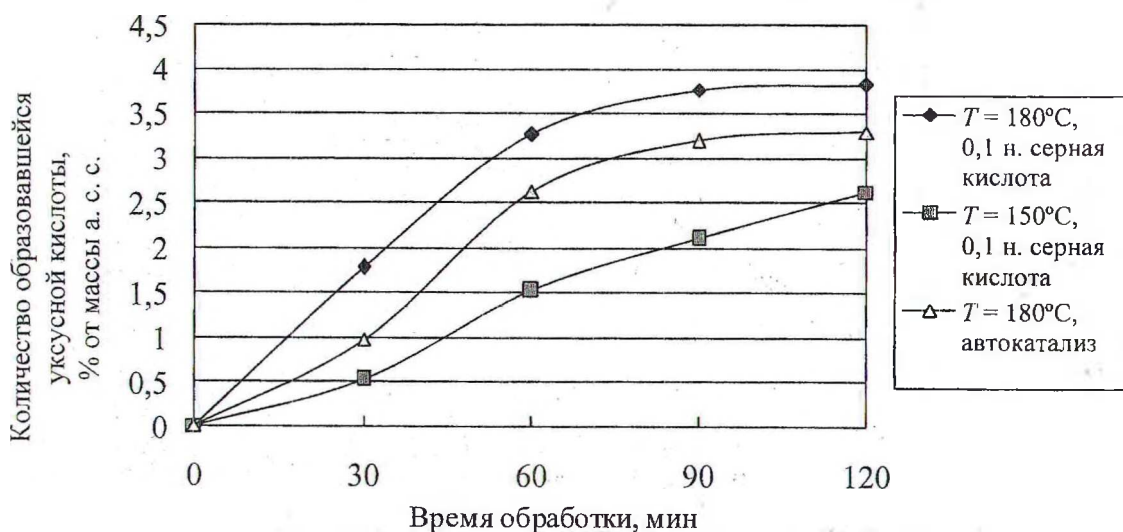


Рис. 1. Динамика образования уксусной кислоты из одубины

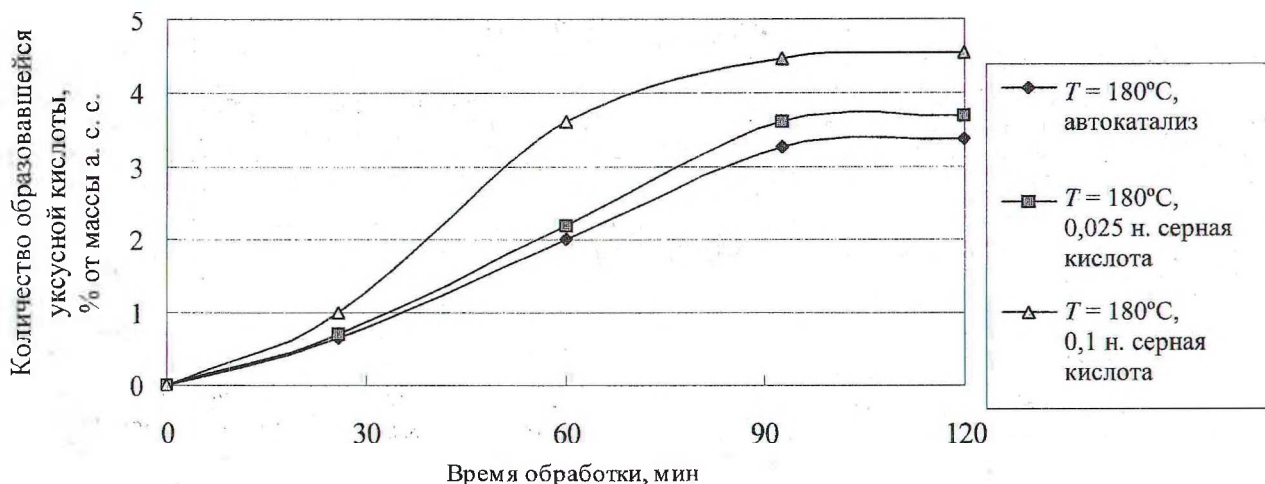


Рис. 2. Динамика образования уксусной кислоты из древесины березы под действием серной кислоты

Из древесины березы при  $180^{\circ}\text{C}$  с использованием в качестве пропитывающего раствора 1%-ной уксусной и 0,05 н. серной, 2%-ной уксусной, 1%-ной уксусной кислот получают схожие зависимости с выходом через 2 ч 4,3, 3,8, 3,6% соответственно. В первые 60 мин процесса применение комплексного катализатора дает схожие данные с данными, полученными при использовании 1 и 2% уксусной кислоты, но при 90 и 120 мин наблюдается более быстрое образование уксусной кислоты, что свидетельствует о неоднородности ацетильных групп.

Сравнивая рис. 2 и 3, можно отметить, что применение при  $180^{\circ}\text{C}$  1%-ной уксусной кислоты совместно с 0,05 н. серной кислотой практи-

чески соответствует действию 0,1 н. серной кислоты.

Из рис. 3 видно, что проведение процесса парофазной обработки при  $200^{\circ}\text{C}$  с использованием 1%-ной уксусной кислоты совместно с 0,05 н. серной кислотой увеличивает скорость отщепления ацетильных групп наиболее интенсивно в первые 30 мин. За это время выделяется 4,15% уксусной кислоты, что составляет 71% от содержания ацетильных групп. Из древесины березы, пропитанной 1%-ной уксусной кислотой, за первые 30 мин выделяется 2,1%, что составляет 36%. Следовательно, при температуре  $200^{\circ}\text{C}$  присутствие 0,05 н. серной кислоты увеличивает образование уксусной кислоты за первые 30 мин процесса в 2 раза.

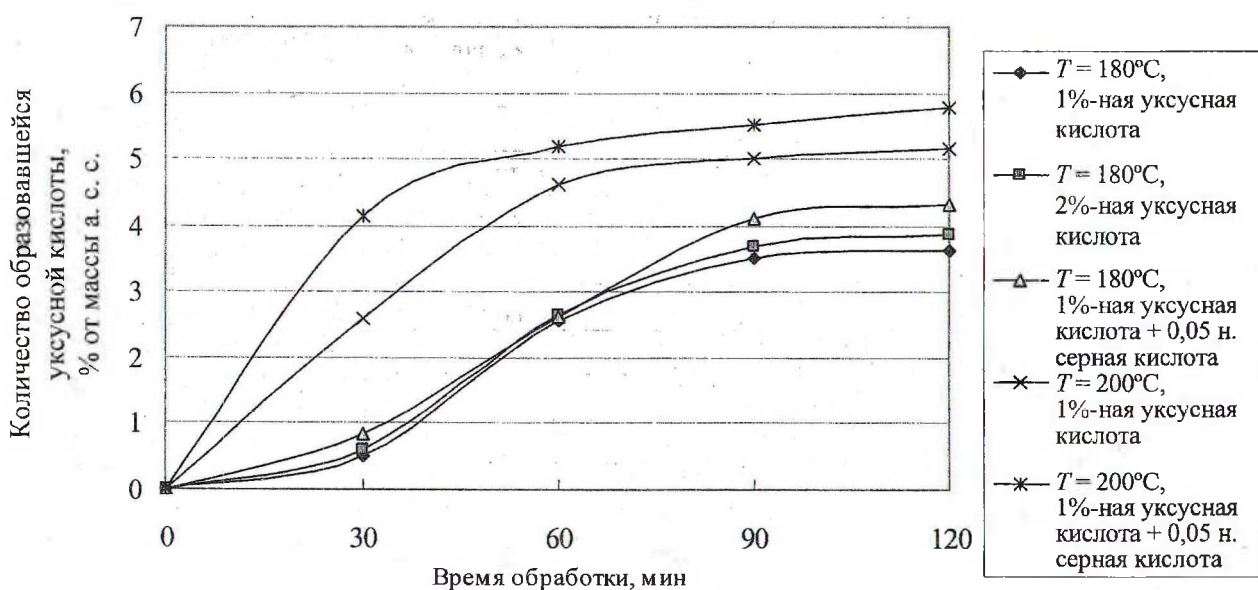


Рис. 3. Динамика образования уксусной кислоты из древесины березы под действием уксусной кислоты и смешанного катализатора

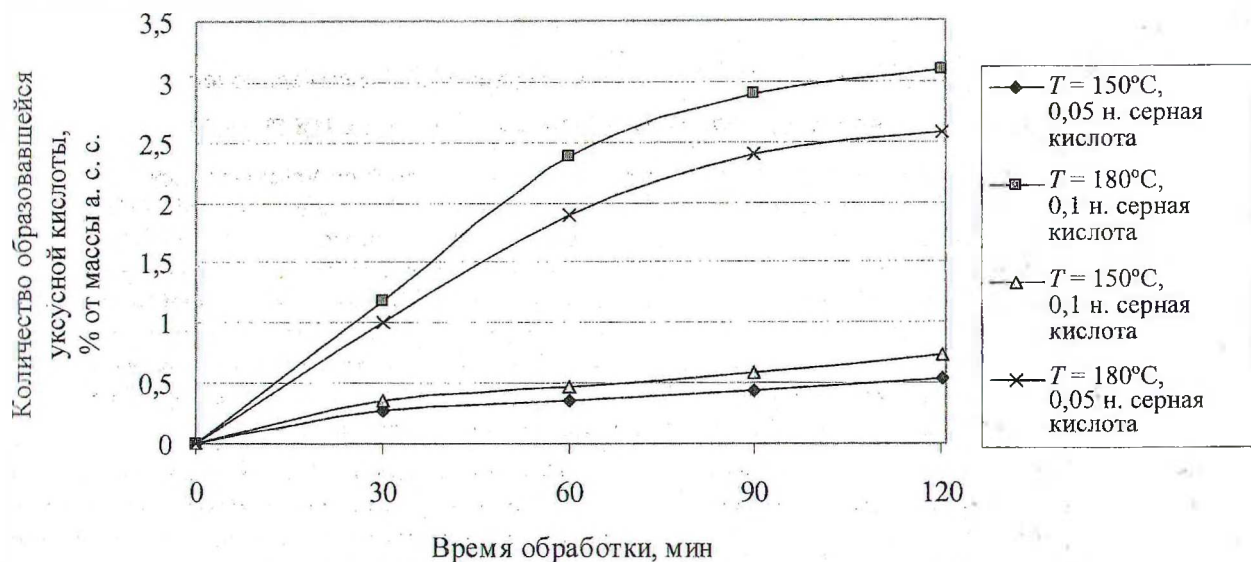


Рис. 4. Динамика образования уксусной кислоты из СКП

На рис. 4 показано образование уксусной кислоты из СКП. Из него видно, что образование уксусной кислоты из СКП при температуре  $150^{\circ}\text{C}$  происходит в незначительных количествах, не превышающих 0,75% за 120 мин парофазной обработки. Повышение температуры до  $180^{\circ}\text{C}$  резко ускоряет процесс образования уксусной кислоты: за 120 мин при использовании СКП, пропитанного 0,05 н. и 0,1 н. серной кислотой, образуется 2,6 и 3,1% соответственно. Но даже при этих условиях количество прореагировавших ацетильных групп составляет 74 и 89%. Это связано с тем, что СКП содержат значительное количество минеральных и азотистых веществ, которые связывают минеральные и органические кислоты.

Необходимо отметить, что из березовой древесины в автокаталитическом процессе при  $180^{\circ}\text{C}$  за 2 ч выделяется столько же уксусной кислоты (3,3%), сколько и при парофазной обработке одубины.

**Заключение.** Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Гидролитическая устойчивость ацетильных групп в условиях парофазной обработки различна. Наиболее легко отщепляются ацетильные группы из древесины дуба, труднее из СКП и древесины березы.

2. Внесение кислого катализатора ускоряет отщепление ацетильных групп, каталитическим

действием обладают минеральные и органические кислоты.

3. Температура значительно увеличивает скорость образования уксусной кислоты, особенно это ярко выражено при использовании в качестве объекта исследования СКП.

#### Литература

1. Туманов, И. Ф. Содержание уксусной кислоты в некоторых видах растительного сырья / И. Ф. Туманов, М. Е. Ратнер // Известия высших учебных заведений. — 1961. — № 2. — С. 153–156.
2. Количественный химический анализ растительного сырья / В. И. Шарков [и др.]; под общ. ред. В. И. Шаркова. — 2-е изд. — М.: Лесная пром-сть, 1976. — 72 с.
3. Новаковская, С. С. Справочник по производству хлебопекарных дрожжей / С. С. Новаковская, Ю. И. Шишацкий; под ред. С. С. Новаковской. — М.: Пищевая пром-сть, 1980. — 376 с.
4. Емельянова, И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств / И. З. Емельянова. — 2-е изд. — М.: Лесная пром-сть, 1976. — 328 с.
5. Ровенский, В. Т. О методах определения активной зольности растительного сырья / В. Т. Ровенский, Г. П. Ломова, И. С. Палий // Гидролизная и лесохим. пром-сть. — 1984. — № 1. — С. 18–19.