

Е. Ф. Морозов, В. И. Соболев

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В УСЛОВИЯХ ОБРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПЕРЕГРЕТЫМ ПАРОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Обработка пентозансодержащего сырья перегретым паром при атмосферном давлении в присутствии небольших количеств серной кислоты является одним из методов получения фурфурола. Получение фурфурола из растительного сырья при атмосферном давлении представляет несомненный интерес, так как этот метод наиболее прост в аппаратурном оформлении и позволяет создать непрерывную технологию производства.

В 1932 г. в лаборатории НИРММИ [1] был получен фурфурол при нагревании пропитанной серной кислотой подсолнечной лузги на масляной бане при температуре 275°C. Через сырье пропускался перегретый пар. Выход фурфурола составлял 10% от сырья.

Н. М. Четвериков и А. И. Лазарев [2, 3] предложили получать фурфурол обработкой пропитанного кислотой сырья в токе перегретого пара или газа в условиях постепенного концентрирования раствора катализатора. Равномерно увлажненное сырье либо подсушивается до 30—35% ной влажности, либо без подсушки загружается в реактор, где и обрабатывается перегретым паром. Из подсолнечной лузги выход фурфурола достигает 7—10%.

При атмосферном давлении в присутствии поваренной соли [4] получен фурфурол из измельченной скорлупы орехов арахиса при гидролитическом разложении кипящей соляной кислоты. Наибольший выход фурфурола (5%) получен при 3-часовом нагревании с 6%-ной соляной кислотой с добавлением поваренной соли.

По данным А. Арбузова и Б. Луговкина [5], максимальный выход фурфурола из ржаной соломы при обычном давлении и обработке 2%-ной соляной кислотой в соотношении 5:1 равен 8,7%.

Н. П. Мельников и В. А. Желтухина [6] обрабатывали предварительно смоченное раствором серной кислоты сырье перегретым паром при атмосферном давлении. Варьировались следующие условия обработки: модуль смачивания от 0,3:1 до 0,05:1; концентрация кислоты в смачивающем растворе от 10 до 45% и продолжительность отгонки фурфурола перегретым паром 120—180 мин.

В камеральном аппарате емкостью 75 л из березовых опилок ими получен наибольший выход фурфурола — 7,6% от а. с. с. при смачивании 40%-ной кислотой с модулем 0,05:1 (продолжительность отгонки 120 мин).

Однако эти и другие исследования свидетельствуют о том, что продолжительная высокотемпературная обработка сырья неизбежно приводит к разрушению его целлюлозной части, исключая возможность комплексного использования его.

Нами исследовались условия образования фурфурола из растительного сырья при сокращенном времени обработки его перегретым паром. С целью изучения кинетических характеристик этого процесса исследо-

вано влияние количества введенной в материал серной кислоты, температуры и продолжительности нагрева на выход фурфурола.*

В качестве сырья использовались березовые опилки однородной фракции с размером частиц 1,5—2 мм. Опилки пропитывались разбавленной серной кислотой с концентрацией 1—5% из расчета введения ее в материал в количестве от 0,01 до 0,03 модуля по моногидрату. Модуль пропитки, считая на разбавленную кислоту, был принят равным 1,5.

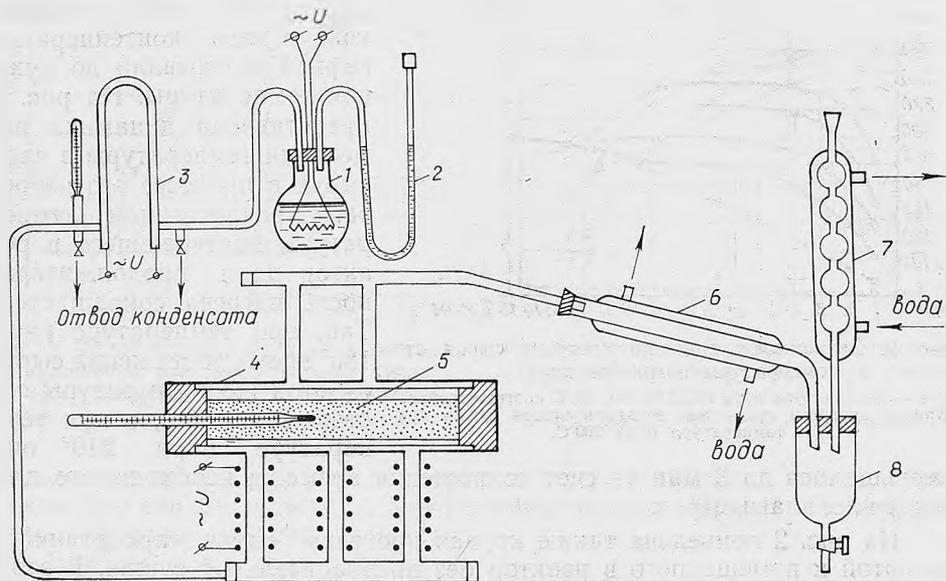


Рис. 1. Схема лабораторной установки для получения фурфурола из растительного сырья:

- 1 — электрокипяtilьник; 2 — гидрозатвор; 3 — пароперегреватель; 4 — реактор; 5 — контейнер с сырьем; 6 — прямой холодильник; 7 — обратный холодильник; 8 — приемник конденсата.

Пропитанные кислотой опилки подсушивались при температуре не выше 60° до влажности 10—15% с целью сокращения времени нагрева сырья до температуры реакции, устранения местных перегревов, а также для уменьшения влияния побочных химических реакций, протекающих в неизотермических условиях при обработке перегретым паром.

Опыты проводились на специально сконструированной лабораторной установке (рис. 1).

Насыщенный пар, образовавшийся в электрокипяtilьнике, поступал в пароперегреватель, где за счет непосредственного контакта с нагреваемой током нихромовой спиралью перегревался до нужной температуры; степень перегрева пара регулировали при помощи ЛАТРА. Обработка сырья осуществлялась в реакторе, который представлял собой горизонтально установленную кварцевую трубку диаметром 30 мм, имеющую в нижней части три патрубка для подачи перегретого пара, а в верхней — два патрубка для отвода фурфуролсодержащих паров. Расположение патрубков обеспечивало равномерное распределение пара в сырье. В реактор вставлялся контейнер с сырьем, выполненный в виде полуцилиндра из медной сетки. В пробке имелось отверстие для установки термометра, капилляр которого находился в слое сырья. С противоположной стороны реактор закрывался заглушкой.

* В выполнении экспериментальной части работы принимала участие Е. А. Ефремова.

Конструкция реактора обеспечивала равномерный прогрев сырья и быстрое выведение парообразных продуктов в систему охлаждения и конденсации, состоящую из прямого и обратного холодильников, соединенных с приемником конденсата.

Навеска пропитанных кислотой и подсушенных опилок в количестве 1,5—2 г а. с. с. загружалась в контейнер равномерным слоем высотой около 2 см.

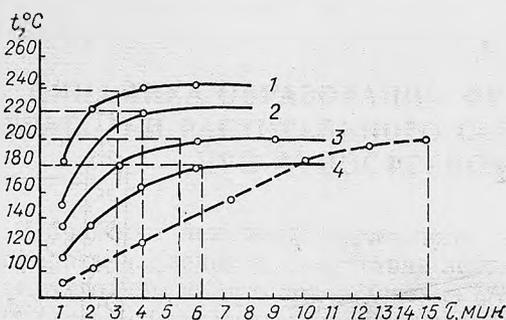


Рис. 2. Зависимость времени прогрева сырья от температуры нагретого пара:

1—4 — температура пара 240, 220, 200, 180°C соответственно. Кривая прогрева сырья без предварительной сушки при температуре пара 200°C.

уменьшалось до 3 мин за счет сокращения времени, необходимого для испарения влаги сырья.

На рис. 2 приведена также кривая прогрева сырья, пропитанного кислотой и помещенного в реактор без предварительной сушки. В этом случае время прогрева сырья до температуры пара (200°) составляло около 15 мин, т. е. увеличилось примерно в 3 раза по сравнению с сырьем, подсушенным до 15% влажности. Таким образом, предварительное удаление влаги из сырья позволяет в 3 раза сократить время достижения температуры реакции; соответственно снижается и расход пара.

Влияние количества введенной в сырье кислоты на выход фурфурола определялось при постоянной продолжительности обработки 10 мин. Модуль пропитки сырья по моногидрату M изменялся от 0,001 до 0,03; температура реакции — от 180 до 240°. Результаты опытов представлены на рис. 3, из которого видно, что выход фурфурола зависит от количества кислоты и от температуры реакции, однако решающим фактором является первый. При повышении температуры от 180 до 240° выход фурфурола почти во всех случаях возрастал на 1,5—2% (при $M=0,001$ фурфурол образуется в незначительных количествах). С увеличением же M с 0,001 до 0,01—0,02 выход фурфурола повышался довольно резко.

В условиях дальнейшего увеличения количества вводимой в сырье кислоты выход фурфурола зависел от температуры. Так, в опытах с $M=0,03$ выход фурфурола повысился до 7,8% при 180°, был таким же, как в опытах с $M=0,02$, при 200—220° и снизился до 6,5% при 240°.

Полученные закономерности позволяют определить оптимальное количество кислоты, необходимое для улучшения условий образования фурфурола.

Влияние продолжительности обработки перегретым паром на выход фурфурола исследовалось на сырье, пропитанном кислотой при $M=0,01$ и времени нагрева от 1 до 6 мин. Из рис. 4 видно, что основное количество фурфурола в этих условиях образуется в течение 2—4 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки приводит лишь к незначительному возрастанию его выхода. Повышение температуры нагрева способствует ускоренному образованию фурфурола. Данные рис. 4 свидетельст-

Реактор перед установкой в него контейнера с сырьем прогревали до нужной температуры. На рис. 2 представлена динамика изменения температуры в слое сырья в процессе его нагрева. С возрастанием температуры поступающего в реактор пара продолжительность нагрева сокращается. Так, при температуре пара 180° время достижения сырьем этой же температуры составляло 6 мин, а при температуре пара 240° оно

вуют также о том, что при $M=0,01$ оптимальной является температура 200—220°. Сравнивая динамику изменения температуры сырья в процессе нагрева (см. рис. 2) с динамикой образования фурфурола (см. рис. 4), можно отметить достаточно близкое совпадение времени достижения мак-

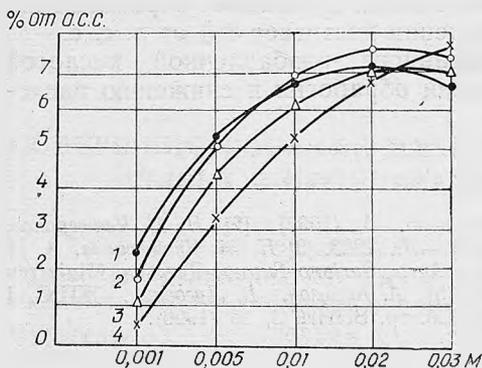


Рис. 3. Выход фурфурола в зависимости от количества введенной в сырье кислоты при различной температуре реакции: 1—4 — 240, 220, 200, 180°C соответственно.

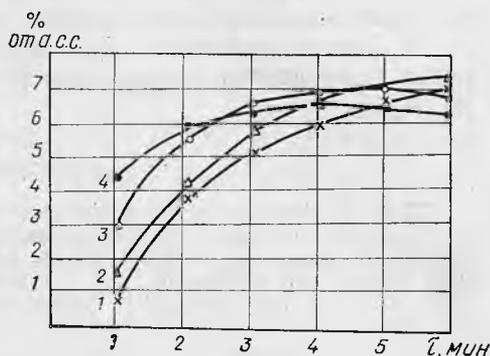


Рис. 4. Выход фурфурола в зависимости от времени обработки сырья при температуре реакции: 1—4 — 240, 220, 200, 180°C соответственно.

симального выхода фурфурола и времени нагрева сырья до температуры опыта. Это свидетельствует о дифференцированном образовании фурфурола в процессе подъема температуры.

Важным показателем, характеризующим процесс, является изменение содержания пентозанов в сырье в зависимости от времени нагрева. Полученные нами данные (рис. 5) свидетельствуют о том, что содержание пентозанов резко снижается уже в течение 2—3 мин нагрева, и полностью согласуются с динамикой образования фурфурола, представленной на рис. 4. Значительное снижение содержания пентозанов в сырье после 2—3 мин нагрева определяет низкий прирост выхода фурфурола в процессе дальнейшей обработки. Однако, как видно из рис. 4 и 5, при температуре опыта 240° наблюдается самый низкий выход фурфурола, наименьшее остаточное содержание пентозанов в сырье. Это свидетельствует об усилении в данных условиях процессов термического распада фурфуролобразующих компонентов сырья.

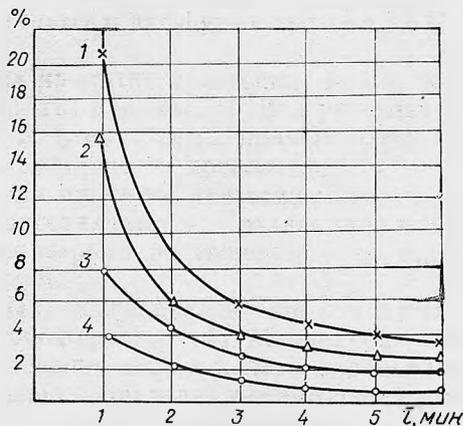


Рис. 5. Изменение содержания пентозанов в сырье в зависимости от времени обработки при температуре реакции: 1—4 — 180, 200, 220, 240°C соответственно.

Выводы

1. Изучен процесс образования фурфурола из березовых опилок, пропитанных серной кислотой, с модулем по моногидрату от 0,001 до 0,03 при температуре 180—240°C.

2. Выход фурфурола зависит от количества введенной в сырье кислоты. Оптимальным является модуль 0,01—0,02 по моногидрату. С повышением температуры скорость образования фурфурола возрастает.

3. Процесс образования фурфурола при температуре 200—220° и модуле по моногидрату 0,01 заканчивается в течение 3—5 мин.

4. Выход фурфурола из березовых опилок в условиях обработки перегретым паром при атмосферном давлении достигает 8% от а. с. с.

5. Предварительная сушка пропитанного разбавленной кислотой сырья способствует сокращению времени обработки и снижению расхода пара.

Л и т е р а т у р а

- [1] Н. М. Четвериков. Маслособойно-жировое дело, 3 (1932). [2] Н. М. Четвериков, А. И. Лазарев. Фурфурол и его производство. М.—Л., 1933. [3] Н. М. Четвериков, А. И. Лазарев. Ж. хим. пром., 1 (1934). [4] Jda Badus Agra, Surjono Suroso, Res. I. Ministree High. Edukat und sci Republ., b 1, 2 (1963). [5] А. Арбузов, Б. Луговкин. ЖПХ., 1 (1932). [6] Н. П. Мельников, В. А. Желтухина. Сб. тр. ВНИИГС, 15 (1966).