

РАЗДЕЛ III. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Е. Ф. Морозов, А. М. Босенко, В. И. Соболев,
Р. А. Решто

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОСАХАРИДОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ИХ РАСПАДА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФУРФУРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

При парофазной обработке растительного сырья в присутствии серной кислоты наряду с образованием фурфурола протекают процессы распада гексоз до 5-оксиметилфурфурола, леулиновой кислоты и других продуктов. Эти продукты, в зависимости от упругости их паров могут либо накапливаться в целлюлозном сырье, либо переходить в паровую фазу и выводиться из аппарата вместе с отбираемыми фурфуролсодержащими парами.

С целью изучения динамики образования 5-оксиметилфурфурола и леулиновой кислоты в гетерофазных условиях нагрева растительного сырья, а также их распределения в твердой и парообразной фазах были поставлены специальные опыты. В качестве сырья использовались березовые опилки, которые предварительно пропитывались раствором серной кислоты из расчета введения ее в материал в количестве 0,015 модуля по моногидрату.

Подготовленное таким образом сырье помещалось в вертикальный реактор и обрабатывалось перегретым паром в течение различного времени. Отбираемые из реактора пары конденсировались в холодильнике. В конденсате методом газовой хроматографии определялись фурфурол, 5-оксиметилфурфурол и леулиновая кислота. Целлюлозному сырью анализировался по общепринятым методикам на содержание общих полисахаридов, пентозанов, а в промывных водах до и после инверсии с 10%-ной серной кислотой определялось содержание редуцирующих веществ. Кроме того, из целлюлозного сырья экстракцией эфиром извлекались растворимые в нем продукты. В экстракте методом газовой хроматографии производилось определение содержания фурфурола, 5-оксиметилфурфурола и леулиновой кислоты на хроматографе "Цвет-1" с пламенно-ионизационным де-

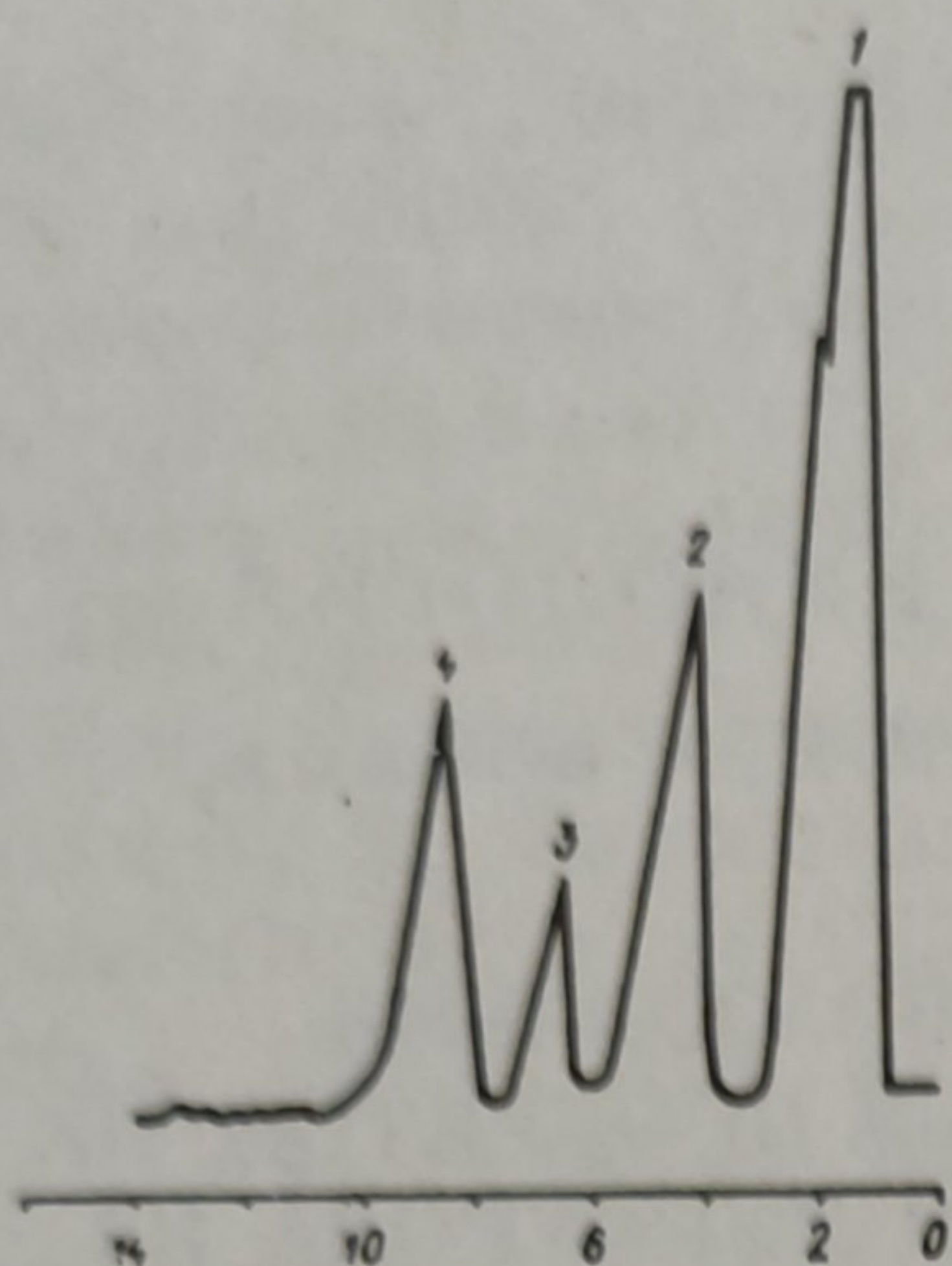


Рис. 1. Хроматографическое определение левулиновой кислоты и 5-оксиметилфурфуrolа в фурфурольных конденсатах:

1-- смесь легколетучих компонентов; 2-- левулиновая кислота; 3-- 5-оксиметилфурфурол; 4-- ванилин (внутренний стандарт).

тектором и колонкой из нержавеющей стали длиной 100 см и диаметром 0,4 см с 2,5% полиэтиленгликольадипата, нанесенного на фторопласт-4 (размер частиц 0,15--0,25 мм). Температура колонки составляла 200°C, расход газа-носителя (азота) -- 35 мл/мин. Количественное определение исследуемых компонентов осуществлялось по калибровочным графикам с использованием в качестве внутреннего стандарта 0,5% водного

Табл. 1. Результаты анализа фурфурольного конденсата обработки

Время нагрева, мин	Температура, °C	Содержание компонентов в процентах		
		конденсате		
		фурфурол	5-оксиметилфурфурол	левулиновая кислота
2	127	0,22	-	-
3	136	1,23	-	-
4	165	2,27	-	-
5	176	3,48	0,011	0,020
6	180	4,60	0,028	0,021
7	181	5,50	0,060	0,032
8	182	6,00	0,085	0,060
9	182	6,45	0,090	0,057
10	180	6,88	0,147	0,097
11	180	7,25	0,141	0,115
12	183	7,63	0,177	0,118

раствора ванилина. Пример хроматографического разделения леволиновой кислоты, 5-оксиметилфурфузола представлен на рис. 1. Примененная методика позволила достаточно четко идентифицировать исследуемые компоненты и произвести их количественную оценку. Содержание исследуемых компонентов в целлолигнине на различных стадиях обработки и в отбираемых парах представлено в табл. 1.

По мере углубления гидролитической деструкции полисахаридов с течением времени в целлолигнине снижается содержание как пентозанов, так и общих полисахаридов. Содержание редуцирующих веществ и растворимых полисахаридов в целлолигнине с увеличением продолжительности обработки существенно уменьшается, что является следствием как количественного снижения исходных полисахаридов, так и, по-видимому, осложнением процесса в связи со снижением скорости гидролиза остающихся полисахаридов.

Из приведенных данных следует, что с увеличением продолжительности процесса в исследуемом интервале содержание общих полисахаридов снижается до 32,9%, а количество пентозанов к концу процесса уменьшается до 4,9%. Продукты

и целлолигнина, полученных на различных стадиях

к абсолютно сухому сырью в				
целлолигнине		экстракте из целлолигнина		
трудногидролизуемые полисахариды	пентозаны	РВ до инверсии	РВ после инверсии	леволинов-ая кислота
41,0	25,5	1,10	1,27	0,015
39,8	22,0	0,75	0,95	0,021
38,0	19,5	0,50	0,74	0,029
36,7	17,4	0,22	0,28	0,033
34,2	15,7	0,15	0,19	0,030
33,6	14,1	0,13	0,15	0,026
32,7	12,8	0,12	0,13	0,021
31,5	10,1	0,12	0,13	0,024
30,6	7,4	0,11	0,13	0,025
29,3	6,2	0,09	0,11	0,022
28,0	4,9	0,08	0,10	0,021

гидролиза в принятых условиях обработки относительно быстро подвергаются распаду с образованием, в частности, фурфурола, 5-оксиметилфурфурола и левулиновой кислоты. Количество левулиновой кислоты, находящейся в целлолигнине, несколько возрастает в период прогрева сырья до температуры 165--180°C и затем по мере стабилизации температуры практически не изменяется.

Накопление исследуемых продуктов в конденсате свидетельствует о том, что в парофазных условиях фурфурол и левулиновая кислота, являющиеся продуктами распада гексоз, увлекаются паром. Характерно, что на высокую температуру кипения и низкую упругость паров, 5-оксиметилфурфурол практически полностью переходит в паровую фазу, а распределение левулиновой кислоты между целлолигнином и паром в различные периоды изменяется в начале процесса до 1:5 к моменту окончания опыта.

Присутствие левулиновой кислоты в целлолигнине уже в начале опыта свидетельствует о распаде гексоз при относительно низкой температуре. Однако в конденсате, полученном при температурах ниже 175°C, ни левулиновой кислоты, ни 5-оксиметилфурфурола не обнаружено. По мере истощения пентозанов в обрабатываемом сырье наблюдается довольно резкое увеличение выхода продуктов распада гексоз, что объясняется возрастанием интенсивности гидролитической деструкции целлюлозы под действием повышающейся концентрации кислоты.

Обнаруженное в лабораторных условиях явление отгонки левулиновой кислоты и 5-оксиметилфурфурола подтвердилось также хроматографическим анализом производственных фурфурольных конденсатов, полученных на Кропоткинском химическом заводе при фурфурольной варке смеси кукурузной кочерыжки и рисовой лузги. Содержание левулиновой кислоты в этих конденсатах составило 0,15--0,20%, а 5-оксиметилфурфурола соответственно 0,08--0,10%.

Проведенные исследования позволяют рассматривать конденсаты фурфурольного производства как потенциальный источник получения из него дополнительных видов продукции.