

УДК 547.724.1

ОБРАЗОВАНИЕ ФУРФУРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Е. П. ШИШАКОВ, В. М. ШКУТ, Е. Ф. МОРОЗОВ

Белорусский технологический институт

В данной статье представлены результаты исследований по применению в фурфурольной стадии процесса в качестве катализаторов двух комплексных солей: нитроаммофоски (ГОСТ 19691—80, сорт А) и нитрофоса (ОСТ 95—11—17, марка Б).

В настоящее время промышленный выпуск азот-фосфор-калийсодержащих солей достигает 4 млн т в пересчете на действующие вещества [3]. В перспективе доля комплексных солей в общем выпуске минеральных удобрений будет возрастать и в 1990 г. составит 25,6 %, в том числе нитроаммофоски — 16,9 % и нитрофоса — 7,7 % [2]. Нитроаммофоска содержит 17 ± 1 % N_2 , 17 ± 1 % P_2O_5 , 17 ± 1 % K_2O ; нитрофос — 24 ± 1 % N_2 , 14 ± 1 % P_2O_5 , а также CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и другие микроэлементы.

Указанные соли использовали как в сухом виде, так и в виде водных растворов с массовым содержанием 4...40 %. Количество раствора катализатора и его концентрацию подбирали с таким расчетом, чтобы расход катализатора по безводному веществу равнялся 1...6 % от массы абс. сухого сырья, а конечная влажность сырья после смешения с катализатором составляла 45 % относительных. Сырье, имеющее исходную влажность 45 % и более, смешивали с солями в сухом виде. Для сравнения проводили варки катализатора (автокаталитические) и с применением 10 %-го раствора серной кислоты.

В качестве сырья использовали березовые опилки, одубину, кукурузную кочержку и рисовую лузгу с влажностью, близкой к естественной и составляющей соответственно 45, 58, 28 и 15 % относительных. Сырье, предварительно смешанное с катализатором, загружали в прогретый реактор; отгонку фурфурола осуществляли перегретым до 240 °С паром. Условия проведения процесса: температура 170—197 °С, давление 0,7...1,5 МПа, продолжительность отгонки фурфурола 60...120 мин, модуль отбора фурфуролсодержащего конденсата без учета сдувок 3,0...3,2.

Количественный анализ фурфурола в конденсате проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором. Относительная ошибка определения ± 4 %. По окончании отгонки фурфурола реактор открывали, количественно извлекали целлолигнин и анализировали на содержание полисахаридов по методике [1]. По выходу целлолигнина и содержанию в нем полисахаридов рассчитывали теоретический выход сахаров, который можно получить в процессе гидролиза целлолигнина.

На рис. 1 и 2 показана динамика отгонки фурфурола из березовых опилок при применении различных катализаторов. Из рисунков видно, что при использовании нитроаммофоски и нитрофоса образование фурфурола в течение процесса парофазной обработки сырья происходит более равномерно, чем в случае применения 10 %-го раствора серной кислоты. Для указанных солей характерно отсутствие резко выраженного максимума концентрации фурфурола в отбираемых парах. По сравнению с автокаталитическим процессом при применении катализаторов образование фурфурола значительно интенсифицируется.

С целью нахождения оптимальных условий процесса было изучено влияние температуры и количества катализатора на выход фурфурола и содержание полисахаридов в целлолигнине.

Увеличение количества нитроаммофоски в пределах 1...6 % от массы абс. сухого сырья при постоянной температуре процесса уско-

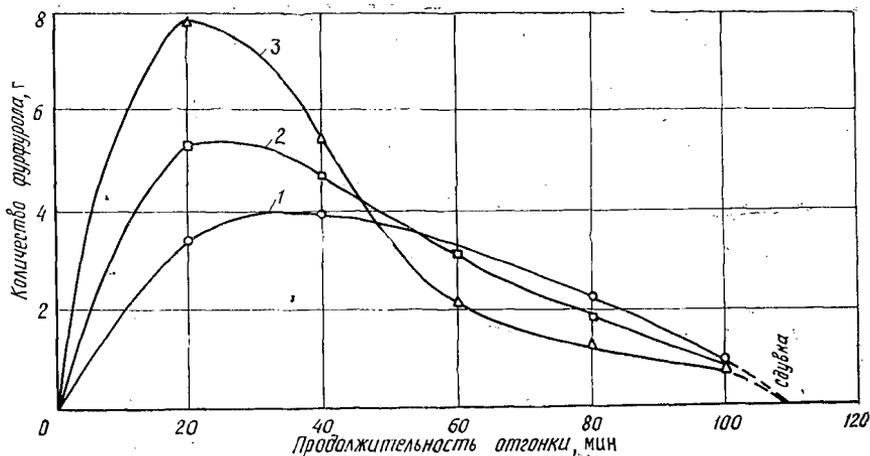
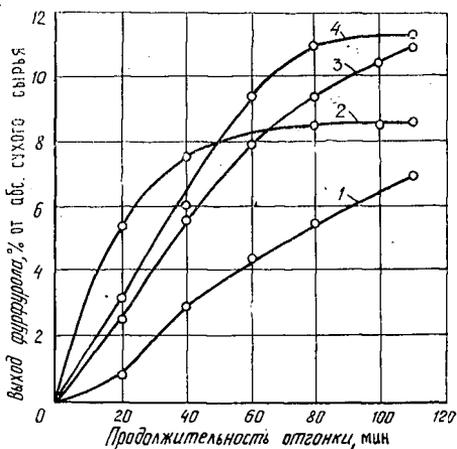


Рис. 1. Влияние вида катализатора на динамику отгонки фурфурола из березовых опилок: 1 — без катализатора; 2 — нитроаммофоска; 3 — серная кислота

Рис. 2. Выход фурфурола из березовых опилок при различных условиях процесса: 1 — без катализатора, 180 °С; 2 — серная кислота, 3 %, 170 °С; 3 — нитроаммофоска, 3 %, 185 °С; 4 — нитрофос, 1 %, 195 °С



ряет процесс образования фурфурола и сдвигает область его максимальной концентрации к началу процесса, существенно не влияя на выход фурфурола. Это позволяет интенсифицировать процесс отгонки фурфурола, не снижая его выхода.

На рис. 3 показано влияние температуры процесса на выход фурфурола при различных количествах катализатора. При повышении температуры в пределах 180...197 °С и расходе катализатора 1...2 % от массы абс. сухого сырья выход фурфурола возрастает. При расходе нитроаммофоски 3 % от массы абс. сухого сырья и росте температуры в пределах 174...190 °С выход фурфурола также увеличивается. Дальнейшее повышение температуры процесса приводит к снижению выхода фурфурола, что свидетельствует об активности процесса его разрушения в условиях ограниченной скорости отбора фурфуролсодержащих паров.

Установленные закономерности сохраняются при использовании нитрофоса в качестве катализатора. Наиболее высокий выход фурфурола, равный 11,2 %, получен при использовании нитрофоса в количестве 1 % от массы сырья и температуре процесса 195 °С.

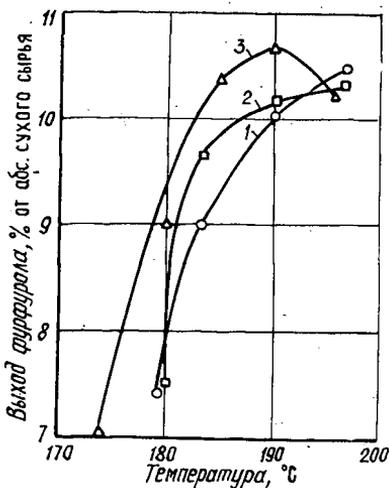


Рис. 3. Влияние температуры процесса на выход фурфурола из березовых опилок: 1, 2, 3 — расход нитроаммофоски соответственно равен 1, 2, 3 % от массы абс. сухого сырья

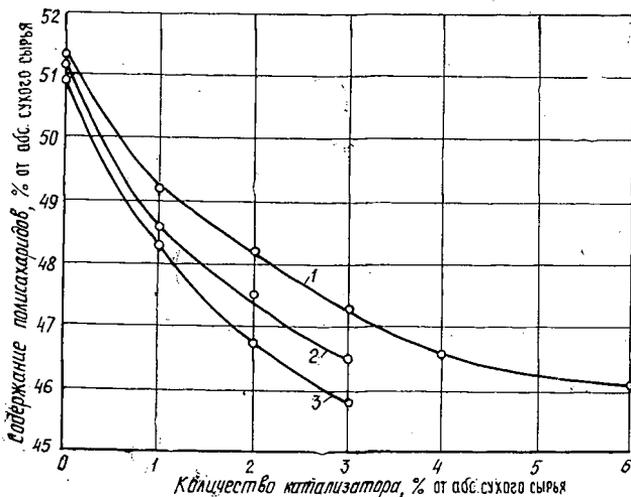


Рис. 4. Влияние количества нитроаммофоски на содержание полисахаридов в целлолигнине березы: 1, 2, 3 — температура процесса соответственно равна 180, 185, 190 °C

Исследования показали, что с увеличением количества катализатора и повышением температуры процесса содержание полисахаридов в целлолигнине снижается, причем количество катализатора имеет решающее значение (рис. 4).

Максимальное количество полисахаридов, равное 49,2 % от массы абс. сухого целлолигнина, получено при расходе нитроаммофоски 1 % и температуре 180 °C.

Условия проведения и результаты опытов по выходу фурфурола и характеристике целлолигнина при использовании различных видов сырья приведены в таблице.

В заключение следует сказать, что при применении в качестве катализаторов нитроаммофоски и нитрофоса достигается высокий выход фурфурола и полисахаридов в целлолигнине. Упрощается технологическая схема дальнейшей переработки целлолигнина методом

Сырье	Катализатор процесса получения фурфурола	Расход катализатора по безводному веществу, %	Температура процесса, °С	Продолжительность отгонки фурфурола, мин	Выход фурфурола, % от абс. сухого сырья	Содержание полисахаридов в целлюлозине, % от абс. сухого сырья	Теоретический выход сахаров, % от абс. сухого сырья
Березовые опилки	Без катализатора	—	180	120	7,03	51,2	45,53
»	10 %-й раствор H_2SO_4	3,0	170	100	8,45	37,0	28,53
»	Нитроаммофоска	3,0	190	100	10,71	45,8	41,26
»	»	1,0	197	80	10,63	48,5	42,37
»	Нитрофос	1,0	195	70	11,20	49,8	43,04
Одубина	Без катализатора	—	180	120	7,12	49,7	44,37
»	10 %-й раствор H_2SO_4	3,0	170	100	8,69	36,2	30,17
»	Нитроаммофоска	3,5	190	80	10,39	42,4	39,72
»	Нитрофос	2,0	190	100	10,53	44,5	41,57
Рисовая лузга	10 %-й раствор H_2SO_4	3,0	170	60	6,62	28,4	23,43
»	Нитроаммофоска	4,0	180	60	7,61	35,1	28,96
Кукурузная кочерыжка	10 %-й раствор H_2SO_4	3,0	170	100	12,89	30,6	24,42
»	Нитрофос	2,0	190	80	17,57	35,2	29,34

гидролиза, так как появляется возможность полностью или частично отказаться от внесения питательных солей в гидролизат.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Емельянова И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств.— М.: Лесн. пром-сть, 1976.— 328 с. [2]. Новиков А. А., Чуб И. Ф. Фосфорсодержащие минеральные удобрения и кормовые фосфаты в XI и XII пятилетках // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева.— 1983.— Т. 28, № 4.— С. 11—16. [3]. Янишевский Ф. В. Развитие производства минеральных удобрений в СССР // Агрохимия.— 1985.— № 5.— С. 7—11.

Поступила 6 июля 1987 г.

УДК 676.16.014.8 : 543.42

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОВОЛОКОН НАТИВНОЙ И МЕРСЕРИЗОВАННОЙ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Н. ЖИЛКИН, Д. А. СУХОВ, П. М. ВАЛОВ

Ленинградский технологический институт ЦБП

Развитие современной техники спектроскопии комбинационного рассеяния света и ее применение к исследованию целлюлозы позволяют получать принципиально новую информацию об особенностях молекулярной и надмолекулярной организации этого сложного полимера, что необходимо для понимания путей формирования физико-механических и физико-химических свойств целлюлозных материалов. Среди преимуществ этого неразрушающего метода можно отметить возможность проведения структурных исследований непосредственно на уровне отдельных моноволокон, его чувствительность к конформационному и фазовому составу вещества, возможность более детального, по сравнению с инфракрасной спектроскопией, изучения системы гидроксильных групп [1—5, 10].

В настоящей работе рассмотрены возможности метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) для изучения особенностей строения моноволокон целлюлозы основных модификаций.

С этой целью в спектральном диапазоне $200 \dots 3700 \text{ см}^{-1}$ получены и проанализированы спектры КР моноволокон хлопковой нативной и мерсеризованной целлюлозы, по разному ориентированных относительно направления вектора E падающего линейно поляризованного лазерного излучения.

Спектры КР регистрировали на автоматизированном (микрокомпьютер Appelle) многоканальном спектрометре OMARS-89 под углом рассеяния 180° в режиме многократного накопления сигнала; спектральная ширина щели — 5 см^{-1} , длительность регистрации одного спектра во всем спектральном диапазоне — 8 ч, шумы не превышали уровня 2...3 %. Контрольными опытами установлено, что воздействие лазерного излучения с $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ (Аг лазер) мощностью 150 мВ в ходе эксперимента не приводило к каким-либо побочным эффектам.

Мерсеризацию хлопковой целлюлозы проводили ее обработкой 18 %-ным раствором NaOH при комнатной температуре с последующей многократной промывкой дистиллированной водой и сушкой.

На рис. 1, 2 приведены спектры образцов нативной (C_1) и мерсеризованной (C_2) целлюлозы двух ориентаций в спектральных диапазонах $200 \dots 1600$ и $2750 \dots 3700 \text{ см}^{-1}$, спектральные кривые в этих областях приведены с одинаковыми интенсивностями полос с максимумами при 1100 и 2900 см^{-1} соответственно. Полученные спектры показывают удовлетворительное разрешение полос на всех участках, включая область валентных колебаний СН- и ОН-групп макромолекул целлюлозы (рис. 2).

Сопоставление спектров КР моноволокон целлюлоз C_1 и C_2 одной ориентации обнаруживает определенные спектральные различия. На участке частот $200 \dots 1600 \text{ см}^{-1}$ из отдельно отстоящих полос в качестве характеристических для целлюлозы C_1 можно указать полосы с максимумами при $1293, 570, 380 \text{ см}^{-1}$, дублеты $1480, 1460$ и $914, 900 \text{ см}^{-1}$. Для образцов мерсеризованной целлюлозы, помимо характеристических полос с максимумами при 1460 и 900 см^{-1} , можно ука-