

Следовательно, уравнение (4) на основе опытных данных может быть конкретизировано. Например, для принятых нами значений уравнение приобретает вид:

$$C_M \approx \frac{20,9 \cdot 10^3}{V_x^{2,62}}$$

Основные характеристики целлюлозы из хвойной древесины

Беленая целлюлоза	ГОСТ	Марка	Назначение	Сорность — число соринков на 1 м ² , но не более	Цена по прейскуранту № 08-01, р./т
Сульфатная	9571-79	АС-1	Для тонких прочных видов бумаги различного назначения	90	415
		БС	Для разных видов упаковочной бумаги и коробочного картона	120	370
Сульфитная	3914-74	А-II	Для бумаги — основы для мелования, ленты бумажной перфораторной	130	355
		Б-1	Для бумаги обложечной, бумаги для машинописи	210	320

Для сульфатной целлюлозы (некоторые характеристики ее приведены в таблице), принимая $B_N = 50\%$, $B_F = 48\%$, $C_{ц}/H_{ф} = C_{ц} = 370$ р./т и $C_{ц}/H < H_{пр} = 415$ р./т, получим условие оптимальности (8) в следующем виде:

$$\frac{50 - 48}{100} 370 + 415 - 370 \geq \frac{20,9 \cdot 10^3}{V_x^{2,62}}$$

или

$$V_x^{2,62} > \frac{20,9 \cdot 10^3}{52,4} = 398,7,$$

откуда $V_x \geq 9,8\%$.

Для сульфитной целлюлозы, характеристики которой даны в той же таблице, условие оптимальности (8) приводит к значению меры изменчивости размеров щепы $V_x \geq 10,8\%$.

Согласно приведенному примеру, экономически оправдано добиваться снижения коэффициента вариации размеров частиц технологической щепы V_x до значения, примерно равного 10%. Дальнейшее уменьшение этого коэффициента при принятых выше условиях нерентабельно.

Поступила 10 февраля 1986 г.

УДК 547.724.1.001

К КЛАССИФИКАЦИИ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФУРФУРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е. Д. ГЕЛЬФАНД

Архангельский лесотехнический институт

Фурфурол — один из важнейших товарных продуктов, получаемых при химической переработке растительного сырья, и на сегодня в мире нет иных промышленных способов получения фурфурола, которые базировались бы на другом сырье.

Советский Союз занимает одно из ведущих мест в мире по объему производства фурфурола, но потребности народного хозяйства в нем удовлетворяются далеко не полностью. Задача увеличения объема

производства фурфурола в стране сохраняет свою актуальность в течение ряда лет, и одна из причин ее медленного решения в том, что имеет место ограниченный подход к использованию сырья, технологических приемов и к конструктивному оформлению процессов. Есть основания полагать, что систематизация данных по сырьевым источникам и способам получения фурфурола поможет специалистам, конструкторам и проектировщикам в успешном решении этой задачи.

Автором на основе анализа научной и патентной литературы выявлены наиболее существенные признаки, определяющие технико-экономические показатели производства фурфурола, составлены классификации способов по этим признакам и составлена обобщенная схема классификации с учетом признаков в их совокупности.

Классификация способов получения фурфурола по сырьевым источникам

Имеется по крайней мере 4 группы сырьевых источников: 1) твердое пентозосодержащее сырье; 2) жидкое пентозан- и пентозосодержащее сырье; 3) фурфуролсодержащие растворы; 4) фурфуролсодержащие пары и газы.

К первой группе относятся все виды растительного сырья.

Вторая группа: гидролизаты растительного сырья, получаемые при обычном перколяционном гидролизе (наибольший интерес представляют головные фракции гидролизатов, содержащие преимущественно пентозы); предгидролизаты, образующиеся при подготовке древесной щепы к переработке на кордную целлюлозу; отработанные щелока от варок древесного сырья на целлюлозу с сульфитными варочными реагентами; гидролизно-спиртовая и сульфитно-спиртовая барда (содержат исключительно пентозные сахара). Ресурсы пентоз, содержащихся в гидролизатах, составляют около 200 тыс. т/год, а в отработанных сульфитных щелоках — около 100 тыс. т/год.

К третьей группе относятся, так же как и ко второй, гидролизаты и сульфитные щелока, поскольку они являются одновременно и растворами пентоз, и растворами фурфурола; фурфуролсодержащие конденсаты, образующиеся при испарительном охлаждении гидролизатов; выпарные конденсаты, образующиеся при упаривании сульфитных щелоков; жижка сухоперегонного производства. Ресурсы фурфурола, растворенного в гидролизатах, составляют около 55 тыс. т/год, а в сульфитных щелоках — около 13 тыс. т/год.

Четвертая группа: различные парогазовые выбросы гидролизных заводов (из инверторов, нейтрализаторов, сборников и т. д.). Общее количество фурфурола в выбросах — около 10... 15 тыс. т/год.

С видом используемого сырья связано определение способа получения фурфурола, его экономики, доступности или возможности широкого применения, удельных капиталовложений, энергоемкости и т. д. Следует отметить, что по многим показателям жидкое сырье (вторая группа) предпочтительнее, чем твердое; особый интерес представляет освоение такого сырья, как фурфуролсодержащие растворы, поскольку здесь технологическая схема значительно упрощается.

Из всех указанных сырьевых источников в СССР используют только растительное сырье и фурфуролсодержащие конденсаты гидролизных заводов, из чего следует вывод о наличии в стране весьма значительных резервов для увеличения объема производства фурфурола.

Классификация по виду используемого катализатора

Исходя из известных на сегодня катализаторов, применяемых в производстве фурфурола, все способы целесообразно разделить на сле-

дующие группы: автокаталитические; кислотно-катализируемые; окислительно-кислотно-катализируемые; оксидно-кислотно-катализируемые; катализируемые солями.

В автокаталитических способах реакции образования фурфурола осуществляются за счет каталитического действия муравьиной и уксусной кислот, которые, как известно, образуются при термическом воздействии на растительное сырье.

В кислотно-катализируемых способах в качестве катализатора используют преимущественно серную кислоту, хотя известны способы с применением соляной, сернистой, фосфорной, уксусной и других кислот.

Окислительно-кислотно-катализируемые способы основаны на обработке растительного сырья в присутствии одновременно и кислот, и окислителей, таких как азотная и надуксусная кислота, бром, перекись водорода. К этим способам следует, очевидно, отнести и разработанный в Институте химии древесины АН ЛатвССР способ получения фурфурола с использованием концентрированной серной кислоты.

Оксидно-кислотно-катализируемые способы разработаны лишь недавно [4, 5] и основаны на использовании в качестве катализатора растворов оксидов титана или циркония в серной кислоте, что существенно ускоряет процесс и увеличивает выход фурфурола.

Способы, катализируемые солями, также хорошо известны; набор предлагаемых в качестве катализаторов солей достаточно разнообразен — вплоть до солей морской воды. Наибольшее практическое применение нашли соли ортофосфорной кислоты.

Вид катализатора определяет применение того или иного способа и влияет не только на выход фурфурола и производительность процесса, но также на степень коррозии аппаратуры, степень деструкции целлюлозной части сырья и возможность использования этой части для производства другой (кроме фурфурола) продукции.

Классификация по виду энергоносителя, применяемого в процессе

Известны способы получения фурфурола с применением следующих энергоносителей: 1) водяной пар; 2) газообразные энергоносители (углекислый газ, азот, продукты пиролиза); 3) жидкий энергоноситель (перегретая вода); 4) твердый дисперсный энергоноситель.

Промышленное применение находит пока только водяной пар, хотя по стоимости он уступает другим энергоносителям. Применение газовых энергоносителей позволяет проводить процесс при атмосферном давлении и с высокой интенсивностью (см., например, [9]), но при этом усложняется стадия выделения фурфурола из потока энергоносителя. Использование твердых дисперсных энергоносителей представляет наибольший интерес при переработке жидкого сырья [6].

Классификация по типу реактора

Тип используемого реактора зависит от ряда факторов, в частности, от вида перерабатываемого сырья. Применительно к переработке твердого сырья на фурфурол предложены следующие типы реакторов: со стационарным слоем сырья; с перемещающимся или перемешиваемым слоем (например, в способе «Ског-Сево»); с псевдооживленным слоем [6]; с кипящим слоем [9]; с закрученным потоком движущегося сырья [3]; со встречными струями сырья в потоке пара или газа [1].

Промышленное применение нашли пока только первые два типа реакторов, но следует отметить, что в других типах процесс можно осуществлять значительно интенсивнее; так, если продолжительность процесса в реакторах первого типа составляет обычно несколько часов, то, например, в реакторе кипящего слоя она измеряется в минутах [9], а

в циклонном реакторе и в реакторе со встречными струями — в секундах. Из всех указанных типов реакторов особенно следует выделить последний; он существенно отличается от всех других тем, что во время протекания основного процесса сырье подвергается механическому измельчению, что ускоряет диффузию фурфурола (из частиц сырья в окружающую паровую фазу), которая является, согласно литературным данным, наиболее медленной, лимитирующей, стадией процесса. Поэтому при использовании данного типа реактора можно ожидать наибольшего выхода фурфурола из сырья.

Для переработки жидкого сырья предложены иные типы реакторов: полый реактор; каскадный реактор с модулем, состоящим из трубчатого нагревателя и испарителя [7]; выпарной аппарат [2]; колонный ректификационный аппарат [8]; реактор с виброоживленным слоем твердого дисперсного теплоносителя [6].

Классификация по режиму подачи сырья и выводу продуктов реакции

Все известные способы получения фурфурола можно разделить так:

- 1) сырье поступает в реактор периодически, и все продукты реакции выводятся из него также периодически (в конце процесса);
- 2) сырье поступает в реактор периодически, фурфурол же в отличие от всех продуктов реакции выводится из зоны реакции непрерывно;
- 3) сырье поступает в реактор непрерывно, и все продукты реакции выводятся также непрерывно или в одном общем потоке, или в двух разных потоках (фурфурол — отдельно от всех остальных продуктов) и с разной скоростью.

Данный признак выделить крайне важно. Дело в том, что в технологии производства фурфурола сложилось мнение о необходимости обязательного непрерывного вывода фурфурола из зоны реакции сразу же по мере его образования, ибо в противном случае фурфурол вследствие его термической неустойчивости и высокой реакционной способности будет якобы в значительной степени распадаться или расходоваться на ненужные химические реакции, что сильно понизит его выход. Это мнение нашло свое отражение во всех известных на сегодня промышленных технологиях получения фурфурола, при этом вывод фурфурола из зоны реакции осуществляют в паровой фазе, для чего приходится использовать водяной пар, но уже не в качестве энергоносителя, а в качестве транспортного средства. В результате резко возрастают удельные энергозатраты на получение фурфурола.

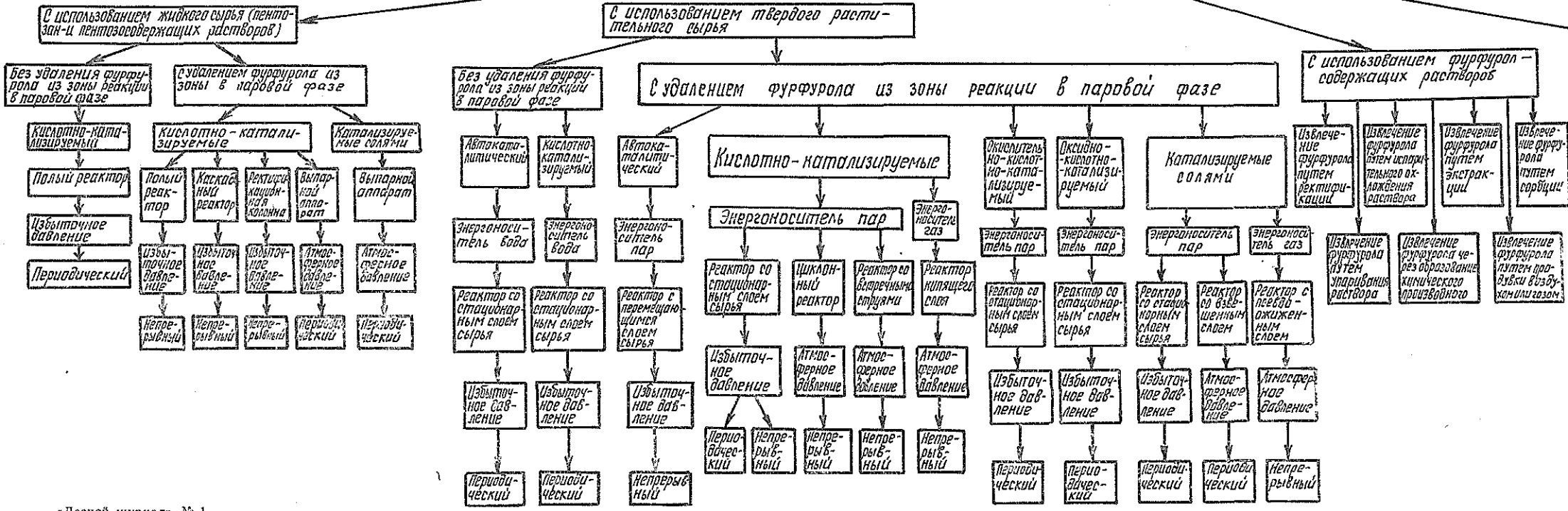
Одна из недавних работ [10], в которой исследован процесс получения фурфурола из твердого сырья без вывода его в паровой фазе из зоны реакции, показывает, по крайней мере, сомнительность укоренившегося мнения и возможность резкого снижения удельных энергозатрат в производстве фурфурола. Следовательно, в зависимости от режима вывода фурфурола из зоны реакции, учитывая особую важность данного признака, целесообразно разделить все способы получения фурфурола на две группы: с отводом фурфурола из реактора в паровой фазе; без отвода фурфурола из реактора в паровой фазе.

Классификация по давлению, при котором осуществляется процесс

- Выделены способы: а) проводимые при избыточном давлении; б) проводимые при атмосферном давлении.

Давление, при котором осуществляется процесс, зависит в первую очередь от того, какой выбран энергоноситель. Известно, что если в качестве энергоносителя использовать газ (например, CO_2) или перегретый пар, то процесс можно осуществить при атмосферном давлении.

Способы получения фурфурола



Это значительно упрощает оформление процесса и улучшает его эксплуатационные характеристики.

*Классификация по методу
извлечения фурфурола из водных растворов*

Применительно к таким растворам как решоферные конденсаты и гидролизаты растительного сырья предложены следующие методы извлечения фурфурола: ректификация; испарительное охлаждение; частичное упаривание; образование труднорастворимых производных; жидкостная экстракция; абсорбция; отдувка воздухом или газом в пенном режиме.

Обобщенная классификация

Ниже (см. вклейку) приведена схема обобщенной классификации способов получения фурфурола. В основу ее положено деление всех способов на семейства в зависимости от типа используемого сырьевого источника. Далее семейства, основанные на использовании твердого и жидкого пентозосодержащего сырья, классифицируются по признаку вывода фурфурола из зошки реакции (в паровой фазе отдельно от остальных продуктов или же в жидкой фазе совместно с остальными продуктами). Затем способы классифицируются по типу катализатора, типу реактора, рабочему давлению и режиму подачи сырья и вывода реагентов (непрерывно или периодически).

Семейства, основанные на использовании в качестве сырья водных растворов фурфурола и фурфуролсодержащих парогазов, классифицируются по методу извлечения из них фурфурола.

При составлении схемы обобщенной классификации в нее намеренно включены лишь те способы, которые известны на сегодня по публикациям в научной или патентной литературе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. А. с. 536181 СССР, МКИ С 07 Д 307/48. Способ получения фурфурола / Б. Н. Ершов, Б. М. Зязин, А. Г. Савиных (СССР).— № 2043273 / 23—4; Заявлено 11.07.74; Оpubл. 25.11.76, Бюл. № 43 // Открытия. Изобретения.— 1976.— № 43.— С. 64. [2]. А. с. 146737 (СССР). Способ получения фурфурола / А. И. Закошиков.— Оpubл. в Б. И., 1962, № 9. [3]. А. с. 454206 СССР, МКИ С 07d 5/24. Способ получения фурфурола / А. Я. Кулькевич, У. К. Знемелис, А. Я. Калниньш и др. (СССР).— № 1861733/23—4; Заявлено 22.12.72; Оpubл. 25.12.74, Бюл. № 47 // Открытия. Изобретения.— 1974.— № 47.— С. 44. [4]. А. с. 852871 СССР, МКИ С 07 Д 307/57. Способ получения фурфурола / В. И. Крупенский (СССР).— № 2812706/23—04; Заявлено 16.07.79; Оpubл. 07.08.81, Бюл. № 29 // Открытия. Изобретения.— 1981.— № 29.— С. 115. [5]. А. с. 1006436 СССР, МКИ С 07 Д 307/50 В 01 Д 21/06. Способ получения фурфурола / В. И. Крупенский (СССР).— № 3331257/23—04; Заявлено 12.06.81; Оpubл. 23.03.83, Бюл. № 11 // Открытия. Изобретения.— 1983.— № 11.— С. 136. [6]. Рендош Ф. Исследование процесса образования фурфурола // Фундаментальные исследования в области комплексного использования древесины: Тез. докл. 4-го Международ. симпози. ученых стран — членов СЭВ (Институт химии древесины АН ЛатвССР).— Рига: Знатиш, 1982.— С. 120. [7]. Смоляков В. П. Разработка непрерывного метода получения фурфурола из пентозных гидролизатов // Химия и технология фурановых соединений.— Краснодар, 1982.— С. 140—144. [8]. Hojnós J., Prochasková M., Vincík P. Studium možnosti výroby furfuroly z Mg-Sulfidových vyluhov Vysk pr odbory // Papír a Cell.— 1979.— N 24.— С 31—66. [9]. Rajtik. Производство фурфурола при низком давлении // Chem. prumysl.— 1980.— N 12.— С. 635—639. [10]. Sharma D. K., Sahgal P. N. Production of furfural from agricultural wastes by using pressured water in a batch reactor // J. of Chemical technology and biotechnology.— 1982.— Vol. 32, N 6.— P. 666—668.

Поступила 8 октября 1986 г.