

А.З. Яковенко

**Гидролиз древесины
концентрированной соляной
кислотой**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 504
ББК 20.1
А11

A11 **А.З. Яковенко**
Гидролиз древесины концентрированной соляной кислотой / А.З. Яковенко –
М.: Книга по Требованию, 2024. – 60 с.

ISBN 978-5-458-60378-2

Советский Союз располагает самыми большими в мире ресурсами и полисахаридсодержащих растительных материалов в виде отходов, получающихся при лесозаготовках, лесопилении и деревообработке, а также растительных отходов сельского хозяйства (кукурузной кочерыжки, подсолнечной лузги, хлопковой и овсяной шелухи, соломы и т. п.) и камыша.

ISBN 978-5-458-60378-2

© Издание на русском языке, оформление

«YOYO Media», 2024

© Издание на русском языке, оцифровка,

«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, кляксы, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

технической группы по лесохимии ФАО * в Стокгольме, на сессии в Технологическом институте г. Граца (Австрия) и на 28-м Международном конгрессе промышленной химии в Мадриде.

Прогресс, достигнутый в области гидролиза концентрированной соляной кислотой в ФРГ по методу Рейнау-хольцхеми и во Франции по методу Эрана, отличающемуся непрерывностью процесса и простотой регенерации соляной кислоты, позволил отдельным немецким и французским фирмам выступить с предложениями о проектировании промышленных предприятий по гидролизу древесины концентрированной соляной кислотой и с поставкой соответствующего оборудования и аппаратуры.

Исследования, проведенные Шенеманом, Саваром, Эраном и другими иностранными специалистами, материалы международных конференций и совещаний, а также предложения иностранных фирм представляют научно-технический интерес для научных работников и специалистов, работающих в области гидролизных производств в СССР, в связи с чем и составлен настоящий обзор.

Обзор состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен исследованиям по непрерывному гидролизу древесины концентрированной соляной кислотой, проведенным за последнее время во Франции. Во втором разделе содержатся материалы, характеризующие работы по гидролизу древесины концентрированной соляной кислотой в ФРГ и экономику этого процесса.

* ФАО — организация по вопросам продовольствия и сельского хозяйства ООН.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО НЕПРЕРЫВНОМУ ГИДРОЛИЗУ ДРЕВЕСИНЫ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ ВО ФРАНЦИИ

Исследования Савара

Выполняя задание министерства колоний Франции, отдел химии технического центра тропических лесов в г. Ножане-на-Марне, под руководством Савара, провел исследования по гидролизу отдельных пород тропической древесины, предполагая продолжить результаты этих работ в Африке. В первую очередь были изучены 12 тропических пород древесины из Камеруна и с Берега Слоновой Кости. Указанные породы древесины содержали целлюлозы по Кюршнеру от 37 до 46%. Гидролиз этих пород проводился по методу Шоллера на пилотной установке, состоявшей из 6 перколяторов емкостью 30 л каждый.

В результате проведенных работ было установлено, что выходы общих редуцирующих веществ (РВ) были несколько ниже, чем из древесины европейских хвойных пород, и при 10 последовательных обработках кислотой в интервале температур от 135 до 188° составили 44—54% от веса абсолютной сухой древесины.

Однако применение этого метода гидролиза для древесины многих пород тропических деревьев приводило к извлечению веществ, токсичных для дрожжей спиртового брожения. Разбавленные гидролизаты с концентрацией 1,4% РВ сбраживались без затруднения с весьма удовлетворительными коэффициентами Пастера, гидролизаты же с концентрацией РВ более 3,0% проявляли себя как содержащие ядовитые вещества. При этом было установлено два явно выраженных типа токсичности: один, относящийся к коэффициенту Пастера, и другой — к коэффициенту сбраживания.

При первом виде токсичности, несмотря на изчезновение сбраживаемых сахаров, выход спирта был ниже получаемого обычно, второй вид токсичности приводил к снижению утилизации сахара дрожжами. Исследования показали, что только 7 из 12 исследованных пород древесины могут быть использованы с получением выхода спирта в 140—190 л из 1т абсолютно сухого сырья.

Так как на практике гидролизу могла бы подвергаться только смесь различных тропических пород древесины, многие из

которых содержали бы токсические вещества, а также отсутствие в настоящее время в Африке производства серной кислоты — убедили исследователей, что применение метода Шоллера натолкнется на значительные или даже непреодолимые затруднения. К тому же исследователи считали, что процесс этого метода потребует расхода 1,2 — 1,6 кг угля на 1 л спирта или 1 кг товарных дрожжей, т. е. потребность котельной в древесине для получения пара будет такая же, как и для гидролиза.

В связи с изложенным исследователи приступили к изучению возможности применения концентрированной соляной кислоты для гидролиза тропических пород древесины. Согласно общему правилу этот процесс гидролиза, протекающий на холоду, совершенно не вызывает экстракции вредных токсических веществ. Это было доказано при гидролизе скорлупы арахиса, который давал удовлетворительный выход общих редуцирующих веществ при гидролизе с разбавленной серной кислотой и при соответствующей температуре. Получаемые гидролизаты, с концентрацией РВ 0,7% с содержанием пентоз в пересчете на фурфурол 1,6 г/л, сбраживались при коэффициенте Пастера, близком к теоретическому. Коэффициент сбраживания достигал 100%, и все сахара полностью эффективно использовались при брожении под действием дрожжей. Однако, когда концентрация РВ достигала 3%, коэффициент Пастера падал до 0,42, коэффициент сбраживания — до 20 — 40% и выход спирта становился совершенно неудовлетворительным. Напротив, при гидролизе концентрированной соляной кислотой, выходов спирта в 140 — 160 л с 1 т абсолютно сухого сырья можно было достигнуть и при гидролизах с высокой концентрацией РВ.

Поскольку для условий Африки производство соляной кислоты представлялось возможным, исследователи приняли за основу гидролиз концентрированной соляной кислотой и начали с изучения в лабораторных условиях 40 видов тропической древесины, доставленных с берега Слоновой Кости, из Габона и Камеруна. Гидролиз этих видов древесины оказался сравним с гидролизом хвойных пород, но отличался весьма значительной разностью в скорости. В качестве меры скорости гидролиза исследователи приняли время, необходимое для получения 90% максимального практически возможного выхода сахара, достигаемого при температуре процесса в 20° и расходе на одну часть исходного сырья 7 частей соляной кислоты, содержащей 40 — 41% HCl.

Изучаемые виды древесины Савар классифицировал следующим образом:

1) древесина, гидролизующаяся с малой скоростью, время окончания гидролиза превышает 7 час. (7 видов);

2) древесина, гидролизующаяся со средней скоростью, время гидролиза от 3 до 7 час. (18 видов);

3) древесина, гидролизующаяся с большой скоростью, продолжительность гидролиза менее 3 час. (15 видов).

Кроме этого, Савар классифицировал древесину еще по результатам ее гидролиза соляной кислотой с концентрацией 40—41% HCl и более. Он различал:

1) древесину, плохо гидролизуемую соляной кислотой, содержащей 40—41% HCl, т. е. древесину, у которой практический выход сахаров будет очень заметно увеличиваться при употреблении более концентрированной кислоты (11 видов);

2) хорошо гидролизуемую древесину (8 видов), дающую с более концентрированной соляной кислотой высокий практический выход сахара, уменьшающийся, однако, при увеличении продолжительности гидролиза вследствие разрушения образующихся сахаров. Этот максимум практического выхода получается за определенное и различное для каждого вида древесины время воздействия кислоты. В этом случае нет смысла применять при гидролизе более концентрированную кислоту;

3) очень хорошо гидролизуемую древесину, для которой максимум выхода получается без увеличения концентрации кислоты (21 вид древесины).

Эта классификация, однако, не имеет особого практического значения, так как экономически более выгодно довольствоваться несколько меньшим выходом, но избежать применения соляной кислоты с концентрацией более 40% HCl, что связано с дополнительными техническими затруднениями.

Теоретический выход сбраживаемых сахаров, а следовательно и этилового спирта, зависит, естественно, от содержания гексозанов и целлюлозы в исходном сырье. Поэтому Савар предложил еще одну классификацию исследуемой древесины по выходу сбраживаемых сахаров, получаемых при гидролизе соляной кислотой, содержащей 40—41% HCl:

1) древесину, дающую низкие выходы, меньше 35% от веса абсолютно сухой древесины (7 видов);

2) древесину, дающую средние выходы, колеблющиеся от 35 до 45% от веса абсолютно сухой древесины (18 видов);

3) древесину, дающую высокие выходы, выше 45% к весу абсолютно сухой древесины (16 видов).

Саваром было найдено, что 7 видов древесины могут быть сравнены с обыкновенной сосной по трем показателям: скорости гидролиза, необходимой для гидролиза концентрацией кислоты и выходу сбраживаемых сахаров. Все другие изученные Саваром виды тропической древесины при промышленной переработке давали выход в среднем на 15—20% меньше, чем из европейских видов древесины.

Спиртовое брожение полученных Саваром гидролизатов различной концентрации осуществлялось без затруднений с коэффициентом Пастера в среднем 0,54 по объему. Перера-

ботка смеси разных тропических пород не вызывала никаких трудностей.

Техника процесса Рейнау-хольцхеми, как указывал Савар, позволяет в зависимости от рода древесины получить 20—28 л спирта из 100 кг абсолютно сухого сырья.

Савар пришел к выводу, что, несмотря на положительные результаты исследований, исключительная сложность техники осуществления метода Рейнау-хольцхеми в его классической форме рискует вызвать осуждение при рекомендации этого метода к внедрению в колониях. Упрощение же метода могло бы полностью изменить положение этой проблемы.

Принципы этого упрощения были установлены Эраном, который предложил заменить отгонку HCl под вакуумом извлечением при обычном давлении и температуре 40° путем пропускания обезвоженного газообразного хлористого водорода над конечным продуктом (гидролизат-массой), состоящим из лигнина, образовавшихся сахаров и пропитывающей их соляной кислоты.

Савар сообщает результаты некоторых опытов, проведенных им и Эспилем. Для опытов были использованы опилки, имеющие следующий состав в процентах к абсолютно сухому весу:

пентозаны в пересчете на пентозы, подсчитанные по фурфурольному числу	18,3
целлюлоза сырья по Кюринеру	44,7
лигнин по Вильштеттеру	28,0
зола	1,87

Гидролиз производился при температуре 20° соляной кислотой с концентрацией HCl 41,2% в течение 4 час.

Извлечение HCl осуществлялось в термостате в интервале температур от 18 до 60°. Количество подающегося газа-антренера измерялось за исключением опытов, проводившихся с очень быстрой сушкой, так как применяющийся счетчик не мог регистрировать прохождение необходимых больших объемов.

В качестве газов-антренеров применялись углекислота, азот и сам газ HCl, причем исследователями было установлено, что количество рекуперированной HCl не зависит от природы газа-антренера и зависит только от его объема. Например, 100 л CO₂, циркулировавшего со скоростью от 60 до 812 л/час, увлекали всегда 2,2 г HCl. При той же температуре 100 л N₂, циркулировавшего со скоростью 1000 л/час, увлекали 2,1 г кислоты. 100 л газа HCl при скорости 100 л/час увлекали 2,2 г кислоты.

Повышение температуры несколько благоприятствует рекуперации кислоты, но зато вызывает сильное разрушение сахаров, что подтверждается опытными данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Темпера- тура, °C	Продолжи- тельность выдержки, час.	Разложилось сахаров (в % от первоначаль- ного количества)	
		гексоз	пентоз
60	1	0,6	4,2
	2	0,0	6,2
	3	0,0	7,4
	1	0,0	9,4
	2	3,8	10,6
	3	7,8	14,6
30	4	9,4	18,6
	7	24,5	27,0
	15	37,4	43,0
	20	54,7	55,0

Из опытов Савара и Эспиля следует, что рекуперация соляной кислоты по технологии, предложенной Эраном, должна осуществляться при средней температуре 40° и времени не более 4 час. при циркуляции значительных количеств сухого газа, отвечающих приведенным данным.

Сухая гидролизат-масса (лигнин и сахар) после удаления HCl, как указывает Савар, содержит от 4 до 6% HCl. Этот остаток HCl может быть снижен до 2,8%, если перед извлечением HCl к гидролизат-массе прибавить около 2% серной кислоты или воды.

При гидролизе концентрированной соляной кислотой получается уксусная кислота с выходом 3—7% от веса сухой древесины. По обычной технологии эта кислота отгоняется под вакуумом в то же самое время, что и рекупированная соляная кислота, и поглощается хлористым кальцием во время повторного концентрирования. Этот процесс является неизбежным вследствие потери соляной кислотой ее гидролизующих свойств при содержании в ней 10—12% уксусной кислоты. Замена обычной разгонки гидролизатов под вакуумом методом, предложенным Эраном, создает проблему отделения уксусной кислоты.

Удаление чистой уксусной кислоты посредством пропускания безводного газа HCl было изучено Эспилем. Применявшаяся установка содержала ряд аппаратов, в которых осуществлялось непрерывное течение газа с постоянной скоростью в пределах 5 и 25 л/час сухого газа, посредством регуляторов подачи. Подготовленный газ пропускался через геликоидальный барботер, наполненный ледяной уксусной кислотой. Способ пропускания обеспечивал совершенный контакт между газом и кислотой, и даже при максимальной подаче газа достигалось насыщение кислоты. Эту степень насыщения исследователи проверили в течение предварительных опытов, помешая после барботера колонну с кольцами Рашига, смочен-

ными уксусной кислотой; количество извлеченной уксусной кислоты оставалось постоянным. Кроме того, чтобы избежать возможного увлечения жидкости паром, было предусмотрено расширение газового потока в нескольких местах посредством последовательного перепуска в ампулы, где скорость газового потока значительно снижалась.

*Система барботеров-ампул помещалась в термостат. Выходящий газовый поток анализировали, пропуская от 15 до 20 л через титрованный раствор соды и определяя количественным анализом содержание соляной и уксусной кислот в растворе.

Результаты контролировались по потере веса барботера и по определению HCl, которая там была удержанна.

В табл. 2 приведены результаты этих исследований.

Таблица 2

Температура, °C	Извлеченная уксусная кислота, г	
	в 100 г HCl	в 1 м³ HCl
0	0,76	12,4
10	1,75	27,3
20	2,75	42,3
25	3,39	51,3
30	3,85	51,6
35	4,50	65,4
40	5,20	74,2

Вторая серия предварительных опытов Эспиля показала, что можно разделить смесь уксусной и соляной кислот простым охлаждением до 0°. Определяли состав сконденсированной жидкости и оставшегося газа.

Далее в опытах температура смеси HCl и CH₃COOH изменилась от 20 до 40°; определялись: состав смеси у входа в холодильник, количество сконденсированной уксусной кислоты, содержание уксусной кислоты, растворенной в HCl, состав газовой смеси на выходе из холодильника. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Сконденсированная уксусная кислота содержала 10% HCl.

Эти данные являются обнадеживающими, но в производственных условиях может создаться положение, по крайней мере в начале рекуперации посредством антренажа, что уксусная кислота будет растворена в солянокислом гидролизате, содержащем сахар. Савар и Эспиль установили опытным путем, что увлечение уксусной кислоты совершенно ничтожно при температуре 20°. Давление паров уксусной кислоты и соляно-

Таблица 3

Температура, °C	Содержание уксусной кислоты в % по весу HCl		
	в газе на вы- ходе из хо- лодильника	в сконденси- рованной жидкости	оставшейся в гидролиза- те
20	2,75	2,0	0,76
25	3,25	2,5	0,74
30	3,80	3,0	0,75
40	5,20	4,5	0,75

кислого раствора (водяных паров) являются величинами по крайней мере одного порядка.

Извлечение уксусной кислоты может быть, таким образом, произведено только, начиная с гидролизат-массы, и должно предшествовать извлечению соляной кислоты. Чтобы проверить гипотезу увеличения уксусной кислоты с сухой гидролизат-массой, исследователи провели опыты, результаты которых помещены в табл. 4 и относятся к переработке 5 т сухой древесины в сутки.

При опытах подвергали регенерации растворы, соответствующие производственным данным процесса, пропитывающие лигнин, направляемый к сушилке. При этом гидролизат-масса содержала лигнин с различными коэффициентами пропитки. Дальнейший антренаж HCl осуществлялся по описанной ранее технологии.

После проведения антренажа требовалось отделить уксусную кислоту от HCl-газа-антренера. Это можно было бы сделать, как считают исследователи, посредством применения соответствующих растворителей с последующей фракционной перегонкой, но они сочли предпочтительным производить разделение путем охлаждения смеси до 0°. Из предосторожности, учитывая производственные условия, работали на смеси такого состава в килограммах: глюкоза 3000, лигнин 3100, соляная кислота, содержащая 40% HCl, 5600, уксусная кислота 250. При сепарации рекуперируемой уксусной кислоты четыре опыта дали выход 92—93%.

В одном из немецких патентов по гидролизу древесины обращается внимание на поглощение уксусной кислоты лигнином, поэтому рекомендуется лигнин обрабатывать раствором 2%-ной HCl при температуре 110—120°. Но проверяя это утверждение, исследователи оставляли на 12 час. смесь из 1 г уксусной кислоты, 10 г соляной кислоты, содержащей 40% HCl, и 4 г лигнина и убедились, что поглощение уксусной кислоты лигнином ничтожно.

Таблица 4

Состав гидролизат-массы, кг								Агрегаж			
сахар		лигнин		40%-ная HCl		Уксусная кислота				Примечание	
начало	конец	начало	конец	начало	конец	начало	конец	дли- тель- ность, час.	темпер- атура, °C	факти- ческий	теоре- тический
3000	3000	1650	1650	3850	—	380	180	2	38	55,0	70,0
3000	3000	1650	1650	4800	следы	192	следы	4	38	150,0	87,0
3000	3000	5570	5570	7417	72,2	288	0	4	35	510,0	335,0
3000	3000	1650	1650	6600	225,0	250	0	8	38	600,0	120,0

Сушка неполная.
Потеря уксусной кислоты не обнаружено

Сушка полная.
Извлечение соли и уксусной кислоты полностью

Извлечение уксусной кислоты полностью

Извлечение уксусной кислоты полностью

Имеются также указания, что уксусная кислота этерифицируется глюкозой. Опыты показали, что при 6-часовом контакте 1 ч. уксусной кислоты 37,5 ч. соляной кислоты, содержащей 40% HCl, и 12 ч. глюкозы (что соответствует производственным растворам) остается в свободном состоянии только 74% от первоначального свободного количества уксусной кислоты. Получаемый эфир глюкозы не разлагался в ходе процесса антренажа и омылялся во время нейтрализации гидролизата. Опыты его рекуперации уксусной кислотой также показали, что 23—25% от первоначального количества уксусной кислоты связывается сахарами. Это количество значительно изменяется в зависимости от условий проведения опытов, в частности от скорости антренажа.

Опытная установка для гидролиза древесины по методу Эрана в Алансоне

Опыты по непрерывному гидролизу древесины концентрированной соляной кислотой по методу Эрана проводились во Франции на специально построенной полузаводской установке в Алансоне производительностью 5 т абсолютно сухого сырья в сутки, введенной в действие в 1953 г.

Основные части установки Эрана (рис. 1):

1) вертикальная башня с наклонными вибрирующими площадками, внутри которой древесная щепа (или опилки) непрерывно проходит сверху вниз;

2) устройство для разделения избытка раствора, лигнина и пропитывающего его раствора;

3) устройство внизу башни, для отделения растворов, которые многократно циркулируют для получения максимальной концентрации сахаров;

4) горизонтальный рекуператор, в котором гидролизат-масца обрабатывается в противотоке сухим газом HCl;

5) дегидрататор (осушитель) влажного солянокислого газа, в котором сушка производится посредством насыщенного раствора хлористого кальция при температуре 80°;

6) испаритель для повторной концентрации хлористого кальция.

Этапы замкнутого кругооборота газа HCl на установке Эрана состоят из получения обезвоженного HCl из дегидрататора с хлористым кальцием, пропуска его через лигнин и сухие сахара, для извлечения уксусной кислоты, конденсации уксусной кислоты, пропуска HCl через лигнин и сахара, пропитанные раствором 40,4% HCl, для извлечения соляной кислоты, отбора части газа для доведения до постоянной желательной концентрации товарной кислоты и возврата влажного HCl в дегидрататор для осушки.