

НАРКОМЛЕС СССР

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО - ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЛЕСОХИМИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ

630.863

Г-464

684.986:66

Г.46.

ВЫПУСК III

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

проф. Л. П. Жеребова и инж. Е. С. Шапиро

ин 358-63/17

35-052

Проверено

148 год.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЛЕСНОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

МОСКВА

1934 г.

Редакторы Л. Жеребов и Е. Шапиро
Техн. редактор К. М. Кованов
Слано в набор 17/1 1934 г.
Подписано к печати 2/VI 1934 г.
Формат бумаги $62 \times 94^{1/16}$
Количество л. л. $5^{3/4}$
Количество зн. в листе 47200
Тираж 3150 экз.
Индекс X-1-3
Уполн. Главлита № В-83293

ПРЕДИСЛОВИЕ

Литературы по гидролизу древесины в целях получения винного спирта на русском языке почти нет. Иностранная же литература представляет собой по большей части или описание патентов или рефераты и отдельные небольшие заметки в журналах. Между тем за границей велась и ведется интенсивная работа по этому вопросу. На Западе результаты этих работ уже нашли себе промышленное применение. Так, нам известно, что например в Германии во время империалистической войны работали заводы по получению спирта из древесных отходов. В настоящее время там же изучается новый метод этого получения (Шоллер, Торнеш).

В СССР еще нет поставленного в заводском масштабе гидролиза древесины. Строящиеся два опытных завода будут пущены к началу 1934 г., но с пуском их проблема использования отходов лесопильных заводов являющихся как известно большой помехой в производстве, не разрешается.

Индустриализация страны, вызвавшая бурный рост потребления спирта как горючего и как сырья для синтетического каучука, выдвигает проблему гидролиза древесины в первые ряды, особенно если учесть, что объектом для гидролиза является непищевое сырье.

Перед научно-исследовательскими институтами открывается широкое поприще для работ по разработке новых методов гидролиза, по увеличению выходов и по уточнению методов, которые будут применяться на опытных заводах.

Первым выпуском по гидролизу является II выпуск ЦНИЛХИ «Лиственница как химическое сырье».

Издаваемый сборник является вторым выпуском научно-исследовательских работ ЦНИЛХИ по гидролизу древесины.

В первой статье дается описание предложенного проф. Л. П. Жеребовым и разработанного в институте метода гидролиза в три фазы, повышающего выхода спирта по сравнению с методами, известными в литературе.

Вторая статья приводит данные лабораторной работы по получению лимонной кислоты из древесных гидролизатов. Освоение этого метода в заводском масштабе освободит СССР от импорта лимонной кислоты и избавит от необходимости потреблять такое дорогое стоящее сырье как сахар и меласса.

Развитию новой промышленности пластмасс препятствует недостаток в сырье. Таким сырьем может служить фурфурол.

Третья статья настоящего сборника дает описание работ института по получению фурфурола из древесины путем водного гидролиза.

Наконец последняя статья показывает, что выхода уксуснокислого натра, получаемого методом гидролиза, значительно выше получаемых до настоящего времени при сухой перегонке дерева. Кроме того оставшаяся после гидролиза щепка представляет собой вполне годное сырье для получения крафтцеллюлозы.

Настоящий сборник не исчерпывает всех ведущихся работ ЦНИЛХИ по гидролизу. К печати готовится третий сборник, включающий ряд работ за 1933 г., лаборатории осахаривания древесины и биохимической лаборатории.

Необходимость использования древесины как полноценного сырья и внедрения новых производств ставит перед ЦНИЛХИ в 1934 г., наряду с другими проблемами лесохимии, задачу углубления работ по гидролизу, что находит свое отражение в плане исследовательских работ наступающего года.

Проф. Л. Н. Жеребов, С. Р. Зубкова-Гитлер,
Р. С. Залманзон, и Л. Н. Юкина

ПОЛУЧЕНИЕ ВИННОГО СПИРТА ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ

Идея получения спирта из древесины зародилась еще в XIX веке, и первые попытки осахаривания целлюлозы производились концентрированной серной кислотой (Bracconnot¹). Работая в этом направлении, целый ряд авторов достиг очень высоких, близких к теоретическим, выходов сахара.

В условиях технологического процесса эти методы потерпели неудачу, связанную главным образом с трудностями, возникающими при разрешении вопроса регенерации кислоты.

Это последнее обстоятельство явилось предпосылкой для разработки методов осахаривания кислотами слабой концентрации. Классические работы (Simonsen², Neumann³, Kressmann⁴) установили, что однократное осахаривание древесины идет до определенного предела (до 22%).

Дальнейшее изменение условий осахаривания не влечет обычно за собой увеличения общего выхода сахаров. Однако уже этим авторам удалось доказать, что последовательный гидролиз остатка, при условии удаления образовавшегося сахара фильтрованием, может увеличить количество получаемого сахара. Одна из основных причин таких низких выходов сахара, по более поздним работам Крессмана, заключалась в том, что различные компоненты древесины дают продукты гидролиза, имеющие различные «критические точки» в отношении температуры гидролиза. Так, на основании данных Крессмана, при температуре выше 175° ксилоза разлагается быстрее глюкозы. Таким образом, неоднородность углеводного состава древесины и различная устойчивость этих углеводов в отношении целого ряда химических и физических факторов определяют фракционированный гидролиз.

Применение общего режима гидролиза для всех углеводных компонентов древесины создает условия, при которых древесный гидролизат будет смесью веществ, являющихся продуктами разложения как целлюлозы, декстринов, гемицеллюлоз, так и гек-

¹ Bracconnot, Dingl Polytech. Journ., (1820), Bd. I, S. 312.

² Simonsen, Zeitsch. für angew. Chem., (1898), S. 195.

³ Neumann, Kritische Studien über Hydrolyse der Cellulose und des Holzes.

⁴ Kressmann, The manufacture of Ethyl Alcohol from Wood Waste (1922).

соз и пентоз. Такое многообразие продуктов разложения, большая часть которых редуцирует фелингов раствор, загромождает динамику процесса гидролиза. Форма учета сбраживаемых сахаров не выясняет количественных соотношений отдельных групп углеводов в гидролизатах и даже не выявляет истинного количества сбраживаемого на спирт сахара, так как процесс брожения в среде, имеющей вещества, тормозящие брожение, не всегда протекает количественно, и некоторая часть сахара, различная для разных гидролизатов, тратится при этом на образование побочных продуктов и на рост и размножение дрожжей.

Экспериментальные данные Scholler¹ дали возможность Luers² математически обобщить законы глюкозообразования, которые в дальнейшем и получили подтверждение на практике. В основном эти законы сводятся к тому, что в каждый данный момент количество образующегося сахара складывается из двух величин, из количества образовавшегося из целлюлозы сахара и количества разложившейся глюкозы, и что чем выше константа осаживания, тем выше и константа разложения глюкозы.

Скорость разложения глюкозы зависит, с одной стороны, от температуры, времени и степени кислотности; с другой стороны, она прямо пропорциональна количеству сахара, находящегося в реакционном пространстве. Scholler в своем методе предотвращает разложение образующихся сахаров непрерывным удалением их (по мере образования) из реакционной среды, где они могут подвергнуться дальнейшему разложению.

В реакционном пространстве находится незначительное количество сахара, и поэтому процесс распада значительно сокращается. Это влечет за собой приближение кривой перколяционного осаживания к кривой идеального осаживания.

Согласно этим выводам, нужно было бы ожидать в результате перколирующего осаживания теоретических или близких к ним выходов сахара. «Процесс разложения сахара настолько уменьшается, что его можно не принимать во внимание» (Luers³); тем не менее получение лишь 43% редуцирующих веществ, из которых сбраживается только 88%, с одной стороны, и отброс осаживания в виде чистого лигнина, с другой, говорит за то, что при этом процессе некоторая часть углеводов разрушается.

Однако получение таких высоких выходов спирта по сравнению с прежними методами подтверждает правильность предположения этого метода.

Идея фракционированного разложения углеводов была принята в основу метода, разработанного нами еще в б. Институте древесины.

Согласно этой идее были выдвинуты следующие положения:
1. Все вещества, получающиеся при гидролизе древесины, сопутствующие осаживаемой целлюлозе (гемицеллюлозы, пенто-

заны) и вредящие дальнейшему процессу сбраживания сахара (фурфурол, муравьиная кислота), должны быть предварительно удалены из древесины.

2. По удалении их, древесина с ослабленной связью между лигнином и целлюлозой деполимеризуется кислотами в условиях, позволяющих регенерацию употребленной кислоты.

3. Продукты деполимерации целлюлозы гидролизуются слабыми кислотами в условиях, дающих максимальные выходы сбраживаемого сахара.

Этот способ гидролиза предусматривает получение в отдельной фракции таких веществ, как уксусная кислота, муравьиная кислота, фурфурол, метиловый спирт, — продуктов, которые найдут промышленное применение и тем самым повысят рентабельность технологического процесса.

Все вышепоименованные положения укладываются в следующую схему: а) гидролиз гемицеллюлоз; б) деполимеризация и в) осаживание.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала брались еловые опилки следующего состава:

Зольность	0,47%
Лигнин	27,18
Пентозаны	10,75
Целлюлоза по Кроссу	60,18
Пентозаны в целлюлозе	9,53
Целлюлоза без пентозанов	54,45
Смола	2,25

Первые ориентировочные опыты были поставлены следующим образом: в каждую эрленмейеровскую колбочку отweighали 1 г воздушно-сухих опилок и прибавляли 25 см³ фосфорной или серной кислоты, концентрации 1,25, 2,5 и 5%; колбочки закрывали прилифованными пробками, кончающимися узкой изогнутой трубкой, и ставили в автоклав на 15 минут. Опыт велся при разных температурах.

Содержимое колбочек отфильтровывали, опилки количественно промывали, и редуцирующие вещества в фильтрате определяли по методу Бертрана; пересчет велся на абсолютно-сухую древесину (табл. 1.).

Таблица 1

Темп. варки (°C)	Концентр. кислоты	1,25		2,5		5	
		фос- форн.	сер- ная	фос- форн.	сер- ная	фос- форн.	сер- ная
120	Количество редуцирующих веществ в % к абс.-сух. древесине	—	16,4	10,5	18,6	18,7	21,0
140		14,7	18,3	17,7	21,4	18,0	23,9
160		18,6	22,0	19,6	24,3	21,1	23,3

¹ Scholler, Dissert. (1923) München.

² Luers, Zeitsch. für angew. Chem., № 43 (1930)

³ Luers, Angew. Chem., (1932) № 22.