



антропогенних ландшафтів[7]. Цьому типу антропогенних ландшафтів належить провідна роль у процесі перетворення Криворізьких ландшафтних комплексів.

Власне промислові (фабрично-заводські) ландшафти формуються навколо великих промислових підприємств, або районів. Гірничо-промислові ландшафти – це ті, що формуються під дією гірничодобувної і гірничо-переробної техніки (В.Г. Бондарчук). Ці ландшафти в порівнянні з іншими промисловими ландшафтами найбільш суттєво впливають на речовинний склад, розвиток і структуру натуральних і антропогенних ландшафтів. В містах видобутку корисних копалин корінним чином змінені всі компоненти природного середовища, формуються специфічні, збіднені і менш стійкі, в порівнянні з натуральними – гірничо-промислові ландшафти з більш диференційованою, контрастною і динамічною структурою [2].

Отже, підводячи підсумки, можна сказати, що на Криворіжжі природних ландшафтів майже не залишилося (фрагменти в трансформованому вигляді зустрічаються на охоронних територіях). Площа їх складає 1-2 % від площі басейну. Серед антропогенних ландшафтів переважають: селітебні, гірничо-промислові і промислові. Розвиток цих динамічних, ландшафтно-технічних систем відбувався впродовж тривалого часу, але найбільших темпів набув за останні 100 років. Деякі з гірничо-промислових систем – глибокі кар'єри, шлами та шлако-сховища, гідровідвали, відвали великобрилових кристалічних порід докембрію та ін., негативно впливають на довкілля і потребують оптимізації. Більша частина антропогенних ландшафтів Криворіжжя потребує не тільки подальшого вивчення, а й постійного моніторингу.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Денисюк Г.І. Антропогенні ландшафти Правобережної України. – Вінниця: Арбат, 1998. – 292 с.
2. Казаков В.Л. Коеволюційне бачення „технічного ландшафту” // Ландшафтотенез – 2000: Філософія і географія. Тези доп. Міжнар.наук.-методол. конф. – Київ, 1996. – С.105-107.
3. Географічні дослідження Кривбасу. Фізична географія, економічна і соціальна географія, геоecологія, історична географія, викладання географії: Матеріали кафедральних науково-дослідних тем. Ярков С.В. Антропогенні ландшафти Криворіжжя: історія розвитку, характеристика. Випуск 2. – Кривий Ріг: Видавничий дім, 2007. – С. 27-36.
4. Казаков В.Л. Антропогенні ландшафти Кривбасу // Різноманіття ландшафтних комплексів України та шляхи їх раціонального використання і збереження: методологічні і прикладні аспекти. Зб. наук. праць наук. конф. – Київ, 2000. – С. 41-46.
5. Тютюник Ю.Г. Ідентифікація, структура і класифікація ландшафтів урбанізованих територій // Геогр. и природ. ресурсы. – 1991. – № 3. – С. 22-28.
6. Тютюник Ю.Г. Концепція городского ландшафта // Геогр. и природ. ресурсы. – 1990. – № 2. – С. 167-172.
7. Федотов В.И. Техногенные ландшафты: теория, региональные структуры, практика. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1985. – 192 с.

Дар'я ЮРЧЕНКО

ДОБУВАННЯ ФУРФУРОЛУ З ВИКОРИСТАННЯМ КИСЛОТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

*(студентка III курсу першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
природничо-географічного факультету)*

Науковий керівник – кандидат педагогічних наук, доцент Плющ В.М.

Ключові слова: фурфурол, гідроліз, методи добування фурфуролу, похідні фурфуролу.

У даній статті наводиться аналіз методів добування фурфуролу з використанням кислотних каталізаторів з наведенням конкретних прикладів.

Постановка проблеми. Актуальним напрямком розвитку біотехнологій є застосування рослинної біомаси в якості сировини для добування цінних продуктів, які використовуються в хімічному синтезі. Відходи сільського господарства, деревообробної та харчової промисловості є доступним джерелом лігнінцелюлози, з якої можна добути інші речовини, зокрема фурфурол.

В промисловому органічному синтезі фурфурол це єдиний мономер, що добувають з рослинної сировини і який конкурує з продуктами нафтохімії як основа добування полімерів.

Аналіз досліджень. Питанням переробки рослинної сировини присвячено безліч робіт зарубіжних і вітчизняних авторів, в їх числі G. Zeeman, N. Mosier, G. Wegener, M. B. Матвеев, R. Kumar, B. I. Панфілов, E. I. Євстигнєєв, B. Є. Тарабанько, Н. В. Лакіна.

Зокрема, добуванню фурфуролу присвячені дослідження: K. J. Zeitsch, P. Brazdauskis, M. Puke, I. Kruma, H. A. Ведернікова, Н. Н. Одінцової, А. Д. Платонова та інших. Під час досліджень автори визначали конверсію рослинної сировини і пропонували різні способи добування фурфуролу. У працях Є. Ф. Морозова, В. І. Сушкової розглядаються способи комплексної переробки біомаси, зокрема добування разом з фурфуролом й інших продуктів рослинного походження.

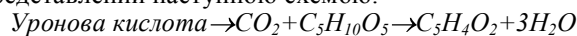
Виклад основного матеріалу. Фурфурол був вперше добуто в 1832 році німецьким хіміком Йоханом Вольфгангом Деберейнером в дуже невеликій кількості в якості побічного продукту синтезу мурашиної кислоти [1]. У 1840 році шотландський хімік Джон Стенхауз виявив, що фурфурол може бути добуто шляхом перегонки широкого спектра рослинної сировини з водним розчином сульфатної кислоти. У 1901 році німецьким хіміком Карлом Харрісом була введена його структурна формула. Фурфурол залишався відносно маловідомим до 1922 року, коли компанія «Квекер Оутс» почала його велике виробництво з качанів кукурудзи. В даний час загальна глобальна фурфурольна виробнича потужність становить понад 450 тис. тон на рік. Найбільшим постачальником фурфуролу є Китай (близько половини глобального потенціалу) [2].

В промисловості фурфурол добувають з різних сільськогосподарських відходів і деревини, в тому числі кукурудзяних качанів, бурякового жому, деревної тирси тощо. У лабораторних і промислових масштабах синтез фурфуролу в основному відбувається при кип'ятінні рослинної сировини з використанням кислотних



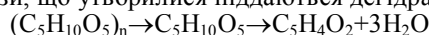
каталізаторів. До подібних методів належать так звані «безкислотні» методи, а також ті при яких для інтенсифікації процесу застосовуються різні мінеральні кислоти.

У «безкислотних» методах каталізатором процесу є органічні кислоти, головним чином оцтова, мурашина, які утворюються в процесі нагрівання сировини. За рахунок їх відбувається конверсія пентозанів у фурфурол. Фурфурол також утворюється з уронових кислот, що входять до складу глюкуронозиланів, які в результаті декарбоксілювання і гідролізу перетворюються на пентозани, а вони в свою чергу перетворюються на фурфурол. Вихід фурфуролу з уронових кислот значно менше, ніж з пентозанів. Загальний процес може бути представлений наступною схемою:

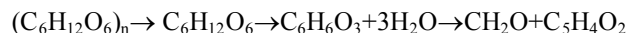


Основна перевага подібних методів це відсутність витрат каталізатора. Методи полягають в подачі перегрітої водяної пари в якості теплоносія з температурою 250-270°C на апарати безперервної дії. Температура протікання процесів за цим методом 170-190°C, тиск 0,8-1,4 МПа. Враховуючи, що процеси протікають безупинно, значно знижуються експлуатаційні витрати, що дозволяє довше використовувати обладнання. Однак подібні методи мають серйозний недолік, а саме невисокий вихід фурфуролу, що не перевищує 40% теоретично можливого.

Кислотні методи передбачають застосування різних мінеральних кислот, в якості каталізаторів процесів. При нагріванні з кислотою полісахариди, що входять до складу сировини, гідролізуються з утворенням моносахаридів [3]. Пентози, що утворилися піддаються дегідратації з утворенням фурфуролу:



Дегідратація гексозанів під час гідролізу також призводить до утворення фурфуролу з n – оксиметилфурфурола [6]:



Розглянемо кілька подібних способів. Так, наприклад, фурфурол добувають обробкою пентозанвмісної сировини в дві стадії. Просочену розчином хлоридної кислоти сировину піддають предгідролізу при температурі 100°C, після чого завантажують в реактор, в який також подається перегріта пара. При використанні 8%-ного розчину хлоридної кислоти в камеральних умовах вихід фурфуролу з кукурудзяного качана складає 65% від теоретичного. При цьому целлолігнін зберігає близько 80% важкогідролізуємих полісахаридів, з яких добувають інші речовини. При використанні хлоридної кислоти досягається високий вихід фурфуролу, в окремих випадках до 90% від теоретичного [3]. Однак у використанні цієї кислоти є величезний мінус – висока корозійна активність, у зв'язку з чим зростають експлуатаційні витрати.

Найбільш поширеним каталізатором серед мінеральних кислот є сульфатна кислота. На її використанні заснована переважна більшість способів промислового добування фурфуролу [4]. Наприклад, відповідно до цього методу, у реакторі при температурі 180°C сировина нагрівається у 0,1-0,2%-ному розчині сульфатної кислоти. Після чого відганяється пара, збагачена фурфуролом, вихід якого за конденсатом становить до 10% абсолютно сухої сировини. Мінусом подібного методу є велика витрата пари, в зв'язку з чим подальшого розвитку він не отримав.

Один із способів добування фурфуролу запропонувала американська фірма «Квекер Оугс Компані». Методика полягає в застосуванні обертового автоклава, в який подають сировину, змочену 5-10%-ним розчином сульфатної кислоти, що обробляється паром. Тривалість обробки 28 годин при тиску 0,35-0,7 МПа. Вихід фурфуролу за цим способом складає 45-50% від теоретичного [3].

Також запропонований спосіб добування фурфуролу, який полягає в обробці сировини, попередньо змоченої 6-10%-ною сульфатною кислотою, паром при 11,1 МПа у вертикальних сталевих автоклавах. В якості сировини використовують рисове лушпиння, відходи каштана, шкаралупа мигдалю тощо. В середині автоклава розташований механізм, що забезпечує рівномірне перемішування сировини та рівномірну його обробку. Після обробки целлолігнін спалюється в котлі утилізаторі, тепла від якого вистачає для утворення пари. Вихід фурфуролу становить 60% від теоретичного.

Один із способів двоступінчатого гідролізу сільськогосподарських відходів був запропонований в Індії [5]. Він полягає в наступному, на першій стадії сировина обробляється 0,8%-ним розчином оцтової кислоти при температурі 220°C, в результаті чого утворюється 28% ксилози. Потім ксилозу в 1%-ному розчині оцтової кислоти протягом 160 хвилин і температурі 210°C дегідратується у фурфурол. На другому етапі відбувається гідроліз целлолігніна за наявності 1%-ного розчину сульфатної кислоти при температурі 220°C, в результаті чого виходить 61,3% глюкози від абсолютно сухої маси.

Наступний спосіб полягає в тому, що подрібнену березову стружку просочували каталізатором, а саме сумішшю перекису водню і сульфатної кислоти, в співвідношенні 1:10, після чого віджимали до 30-35%-ної вологості і піддавали термообробці водяною паром або інертним газом. При цьому, вихід фурфуролу досягає максимальних обсягів при використанні водяної пари не менше 40 г / хв на 1 кг деревини берези і становить близько 4,5%. При каталітичному піролізі деревини берези таким методом можна отримувати на 1 т деревного вугілля 85 кг фурфуролу [6].

Спільним недоліком окреслених методів є дуже низька якість целлолігніну, який добувають після відгонки. З причини глибокої деструкції, його використання можливе тільки в якості палива. Для соняшникового лушпиння, так як і для листяних порід деревини, встановлено доцільність використання 10%-ної сульфатної кислоти. При переробці першого вихід фурфуролу становить 7% зі збереженням в



целлолігніні більше 80% важкогідролізуємих полісахаридів. А вихід фурфуролу і редукуючих речовин з другої сировини становить відповідно 8 і 23,2% маси абсолютно сухої сировини

Спосіб добування фурфуролу з пентозанвмісної сировини [7], попередньо просоченої розбавленою сульфатною кислотою 0,95-1,2%-ної концентрації при модулі 13, передбачає віджимання вільної рідини після прогріву стисненим повітрям або паром при тиску 0,15-0,2 МПа. Віджату рідину, що містить моносахариди, повертають на просочення свіжих порцій пентозанвмісної сировини. Зниження концентрації кислоти в реакційній суміші компенсується підвищенням температури, при якій ведеться відгонка фурфуролу 180-185°C, однак цей спосіб для переробки листяних порід деревини здійснити не вдалося через низький вихід фурфуролу, повної деструкції целлолігніну і неможливості проведення його перколяційного гідролізу.

При двофазному гідролізі бавовняного лушпиння в гідролізапратах, обладнаних центральною трубою вихід фурфуролу такий же, як за звичайної вертикальної перколяції, а вихід редукуючих речовин (РР) при гексозному гідролізі целлолігніна збільшився з 21,3 до 23% маси абсолютно сухої сировини [8].

Найбільш відомий спосіб добування фурфуролу з багатої пентозанами сировини є спосіб його обробки киплячим розведеним розчином сульфатної кислоти. Цей спосіб також має недоліки, наприклад, низький вихід фурфуролу від вихідної сировини, корозія апаратури, низька інтенсивність процесу. Вивчаючи це питання, багато авторів стало пропонувати можливі способи модифікації з метою добування більшого виходу фурфуролу. Наприклад, запропоновано обробляти вихідну рослинну сировину при атмосферному тиску киплячим розчином сульфатної кислоти з концентрацією 30-50% і взятої в кількості 300-500% від ваги вихідної сировини, потім пропускати пари через дефлегматор і холодильник, в якому конденсується частина пара, даний конденсат являє собою концентрований водний розчин фурфуролу [7]. Вихід фурфуролу за запропонованим способом становить 12-15%. На відміну від попередніх, авторами [7] пропонується спосіб з використанням набагато меншої кількості сульфатної кислоти, а саме 1-10% від ваги початкової сировини, але з концентрацією не нижче 65%. Наприклад, з кукурудзяного качана вологістю 13% вихід фурфуролу склав 23,2% від абсолютно сухої сировини або 95% теоретичного. В цьому способі, сировина, подрібнена до розмірів 5-12 мм в кількості 2 кг, змішувалася з 180 грамами 93%-ної сульфатної кислоти і подається до автоклаву, де проходить термічну обробку паром з температурою 150-160°C і тиском 0,51 атм. протягом 60 хв.

Крім сульфатної кислоти, для добування фурфуролу використовують також оцтову і фосфатну кислоти. Один з таких способів добування фурфуролу полягає у варінні рослинної сировини в автоклаві з використанням фосфатної кислоти. Таким чином, при варінні житньої соломи у фосфатній кислоті з концентрацією 1% протягом 2-х годин під тиском 8 атм. при температурі 160°C вихід фурфуролу склав 9,9% від абсолютно сухої маси, при тих же умовах вихід фурфуролу з вівсяної полови склав 11,1%, а з осикових стружок – 6,8%.

Варто зазначити, що крім корозії, ключовою проблемою добування фурфуролу є і інтенсивність процесу. Одним із способів вирішення цієї проблеми, є спосіб добування фурфуролу обробкою в потоці газоподібного теплоносія пентозанвмісної сировини, попередньо обробленої розведеним розчином сульфатної кислоти. Обробка останньою проводиться в протиточному струменевому апараті шляхом подачі зі швидкості 50-200 м/с двох зустрічних потоків суміші пентозанвмісної рослинної сировини і теплоносія, що має початкову температуру 300-400°C, з одночасним подрібненням вихідної сировини до розмірів 20-70 мкм. Відповідно до цього методу з березової тирси просоченої 2,5%-ним розчином сульфатної кислоти вихід фурфуролу становить 10% абсолютно сухої сировини, при просочуванні 4%-ного розчину вихід склав 14%, при просочуванні 0,5% вихід склав 3%.

Для вирішення цієї ж проблеми, а саме проблеми інтенсифікації, авторами [7] запропонований наступний спосіб добування фурфуролу. Нагрітий пентозний гідролізат, отриманий шляхом гідролізу геміцелюлози деревини берези, з вмістом редукуючих речовин 3,5% і сульфатної кислоти 0,5% направляється в СВЧ реактор безперервної дії. В цьому реакторі під впливом електромагнітного випромінювання з частотою 2400 МГц здійснюється дегідратація пентоз. Вихід фурфуролу становить 40,2-82,5% від теоретично можливого, при продовженні СВЧ впливу 20-45 с.

Висновки. Таким чином, на основі порівняльного аналізу способів добування фурфуролу можна зробити висновок, що високий вихід продукту може бути досягнутий при дотриманні наступних умов: процес має здійснюватись за умов, які забезпечують близькі швидкості як утворення фурфуролу із пентоз, так і виведення його із сфери реакції; температура в реакторі не має перевищувати 190-200°C; процес необхідно проводити при мінімально можливій кількості вологи у реакторі, з невеликою кількістю сировини та інтенсивному її перемішуванні з метою ефективного контакту її з паром.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. А. А. Пономарев Синтез и реакции фурановых веществ, Издательство Саратовского университета, Саратов, 1960, 243 с.
2. Wiebren De Jong, Gianluca Marcotullio. International Journal of chemical reactor engineering, 8, 1, 1-23, (2010).
3. Е.Ф. Морозов, Производство фурфурола, Лесная промышленность, Москва, 1988, 200 с.
4. K. J. Zeitsch, The chemistry and technology of furfural and its many by-products, Elsevier, Amsterdam, 2000, p.358.
5. Amar Singh, Kumudeswar Das, Durinbh K. Sharm. Indus- tries and Engineering Chemistry Product. Research and De- velopment, 23, 2, 257-262 (1984).
6. А.Н. Завьялов, В.В. Мороз, Л.И.Петровичева. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 3, 7-8 (1979).
7. Л. И. Клещевников Методы получения фурфурола и его применение / Л. И. Клещевников, И. В. Логинова, М. В. Харина, В. М. Емельянов// Вестник технологического университета. 2015. Т.18, №19, с.95-101.
8. В.И. Арешидзе, Р.Ф. Ковбасюк, В.В. Шерстобитова. Гидролизное производство, 1, 4-5 (1982).