

Г. А. Гадельшина, С. Г. Мухачев, Р. Т. Валеева,  
Р. М. Нуртдинов

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

*Ключевые слова:* гидролиз, солома, серная кислота, редуцирующие вещества, кинетика.

*Проведено моделирование кинетики процессов низкотемпературного гидролиза растительного сырья серной кислотой при варьировании температуры и концентрации реагирующих веществ. Были получены константы гидролиза, которые можно использовать для определения оптимальных режимов ведения процесса.*

*Key words:* hydrolysis, straw, sulphuric acid, reducing substances, kinetics.

*Modelling of kinetics low temperature hydrolysis of plant raw materials with sulphuric acid was carried out in the variation of temperature, pH and concentration of reacting substances content. Obtained hydrolysis constants can be used to determine the optimum conditions of the process.*

Переработка полисахаридов растительных материалов методом гидролиза в простые сахара и получение на этой основе ряда таких продуктов, как глюкоза, ксилит, кормовые дрожжи, этиловый спирт, фурфурол и др., актуальна в связи с ростом объемов использования возобновимого растительного сырья. К растительным материалам, которые могут быть использованы в качестве гидролизного сырья, относятся различные виды отходов лесопереработки и деревообработки, отходы переработки сельскохозяйственных культур, некоторые сорта дровяной древесины, солома и другие отходы, биомасса ряда дикорастущих растений, то есть относительно дешевые материалы.

Перспективным сырьем для производства топливного биоэтанола являются целлюлозосодержащие отходы сельского хозяйства (солома, отруби, ботва топинамбура), некондиционное зерно, жом сахарной свеклы. По направлениям переработки некоторых видов сырья существуют готовые технологии и научные заделы, гарантирующие высокую экономическую эффективность производства. Но по гидролизу соломы и отрубей систематические исследования практически не проводились [1].

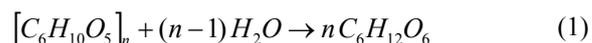
Традиционно для производства технического спирта используют гидролизат, полученный из зерна, либо отходов деревообработки. На большинстве действующих спиртовых заводов при производстве технического спирта в качестве сырья для приготовления сусле используют зерно. Проектная себестоимость такого этанола даже на современных заводах (с производительностью до 100 тыс.т./год), с глубокой переработкой зерна, составляет более 130 руб. за дал, а на старых спиртовых заводах себестоимость еще выше и достигает 190 руб. за дал (по данным на 2003 год) [2].

Себестоимость гидролизного спирта, производимого из отходов лесоперерабатывающей промышленности, со времен СССР значительно возросла и его производство стало экономически невыгодным. Именно поэтому закрылось большинство гидролизных заводов России. Сейчас вводится комплексная переработка древесины в относительно дорогие продукты типа ванилина, фурфурола, леулиновой кислоты, сиреневого альдегида. Доход-

ность таких процессов в десятки раз больше гидролизного производства [1].

В данной работе проводилось моделирование кинетики гидролиза пшеничной соломы слабыми растворами серной кислоты.

В общей форме реакция гидролиза полисахаридов может быть выражена следующим уравнением:



Уравнение (1) соответствует гидролизу гексозанов, уравнение (2) – пентозанов. Коэффициенты  $n$  и  $m$  обозначают степень полимеризации соответствующих полисахаридов.

В качестве катализаторов используют минеральные кислоты (серную, соляную, сернистую) и ферменты. Наибольшее распространение в гидролизной промышленности получил метод гидролиза разбавленной серной кислотой при температурах выше 100 °С с концентрациями от 0,5 до 3%.

На скорость и глубину гидролиза полисахаридов минеральными кислотами решающее влияние оказывает строение целлюлозосодержащего сырья.

Большая часть целлюлозы концентрируется в высоко упорядоченных кристаллических областях. По этой причине целлюлоза не может растворяться в воде. Менее упорядоченные аморфные участки обычно составляют около 15% микроструктуры целлюлозы. Аморфные участки сравнительно легко гидролизуются, например, кислотами; кристаллические области поддаются деструкции гораздо труднее.

В древесине и других материалах целлюлозной природы молекулы гемицеллюлозы окружают кластеры микрофибрилл; эти сложные элементы структуры в свою очередь окружены оболочкой из лигнина, упрочненной многочисленными поперечными связями [3].

Рассматривая реакцию гидролиза целлюлозосодержащего сырья, необходимо учитывать, что гидролизуются одновременно кристаллические и

аморфные области. Таким образом, в кинетическом уравнении должна учитываться структура сырья.

Кристаллические области состоят из упорядоченных макромолекул полисахаридов. При гидролизе полисахаридов в гомогенной среде ацетальные связи в цепи макромолекул разрываются постепенно, причем в любом месте, в результате чего происходит непрерывное уменьшение степени полимеризации полисахаридов.

Реакция гидролиза полисахаридов в гетерогенных условиях имеет более сложный механизм, так как здесь решающую роль начинает играть надмолекулярная структура полисахарида и величина межмолекулярных сил. Главной характерной особенностью этого процесса является резкое понижение скорости реакции. Например, скорость гидролиза целлюлозы, протекающего в гетерогенных условиях, примерно в 300 раз меньше скорости гидролиза полисахарида, находящегося в растворенном состоянии [4].

Для реакции гидролиза можно написать следующую зависимость:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x), \quad (3)$$

где  $a$  – исходное количество полисахаридов;  $x$  – количество полисахаридов, подвергшихся гидролизу за время  $t$ ;  $k_1$  – константа скорости гидролиза полисахаридов в гомогенной среде.

При нагревании водных растворов моносахаридов наблюдается их распад; идет реакция дегидратации. В интервале температур 130-180 °С скорости реакций гидролиза и распада сопоставимы, но при температуре выше 180 °С скорость гидролиза целлюлозы превышает скорость распада глюкозы. Наиболее выгодным для гидролиза целлюлозосодержащего сырья является температурный интервал 180-240 °С.

Учитывая, что в процессе гидролиза растительного сырья в водно-кислотной среде при нагреве идут реакции гидролиза полисахаридов и распада моносахаридов, реальный выход моносахаридов будет выражаться следующим уравнением в момент времени  $t$ :

$$z = \mu a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (4)$$

где  $z$  – количество моносахаридов;  $\mu$  – коэффициент перевода полисахарида в моносахарид (для целлюлозы он равен 1.1 [4]);  $a$  – количество полисахарида;  $k_1$  – константа скорости гидролиза полисахаридов;  $k_2$  – константа скорости распада моносахаридов. Данное уравнение выхода сахара справедливо для одноступенчатого гидролиза чистой целлюлозы.

Гидролиз гемицеллюлоз протекает в две стадии. Первая стадия проходит в гетерогенных условиях, когда под влиянием гидролиза макромолекулы полисахаридов рвутся на части, а образующиеся продукты с низкой степенью полимеризации переходят в раствор. Во второй стадии, протекающей одновременно с первой, происходит гидролиз растворившихся полисахаридов до моносахаридов. Первую стадию можно назвать гидролитическим

растворением полисахаридов гемицеллюлоз, а вторую – их гидролизом.

Так как обе эти стадии проходят одновременно, то обычно при гидролизе гемицеллюлоз в растворе имеются и растворимые полисахариды и моносахариды. Скорость их гидролиза различна.

Механизм гидролиза гемицеллюлоз разбавленными кислотами в основном не отличается от механизма гидролиза целлюлозы. Однако гемицеллюлозы кроме более низкой молекулярной массы обладают еще гораздо менее прочной надмолекулярной структурой, чем целлюлоза. Поэтому их переход в раствор в виде декстринов происходит значительно быстрее, чем растворение обломков целлюлозных молекул, и даже быстрее, чем декстрины успевают прогидролизиться до моносахаридов. Это обуславливает высокую скорость всего процесса гидролиза гемицеллюлоз.

Ввиду непостоянства и большой сложности их состава при гидролизе гемицеллюлоз одновременно идет гидролиз большого количества сложных полисахаридов, константы скорости гидролиза которых различны. Поэтому суммарная константа скорости реакции непрерывно изменяется во времени.

В. И. Шарков и И. Б. Иконников на примере гидролиза сосновой древесины показали, что константа скорости растворения гемицеллюлоз изменяется обратно пропорционально количеству растворившихся гемицеллюлоз. Кроме того, эти исследователи показали, что скорость гидролиза гемицеллюлоз прямо пропорциональна концентрации кислоты в растворе и, таким образом, подчиняется тем же законам, как и скорость гидролиза отдельных полисахаридов [5].

С целью упрощения расчетов И. И. Корольков [4] предложил рассматривать гемицеллюлозы состоящими только из двух фракций, из которых первая переходит в раствор в 3000 раз, а вторая в 440 раз быстрее, чем древесная целлюлоза. Он предложил характеризовать кинетические свойства первой десяти процентной фракции константой скорости растворения первой фракции гемицеллюлоз кукурузной кочерыжки, которая является наиболее высокой из известных, а кинетические свойства второй фракции – константой скорости растворения гемицеллюлоз бука, к величине которой близко подходят скорости растворения последних фракций гемицеллюлоз различных растений.

Кинетика гидролиза гемицеллюлоз определяется соотношением этих двух фракций. Скорость гидролиза каждой из фракций гемицеллюлозы должна подчиняться уравнению (3). Тогда уравнение гидролиза можно записать следующим образом:

$$A_x = A_I (1 - e^{-k_I t}) + A_{II} (1 - e^{-k_{II} t}) \quad (5)$$

где  $A_x$  – количество растворившихся гемицеллюлоз;  $A_I$ ,  $A_{II}$  – содержание фракций гемицеллюлоз, определенных в стандартных условиях ( $c \text{ H}_2\text{SO}_4 = 2\%$ ,  $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $k_I$ ,  $k_{II}$  – константы гидролитического растворения I и II-ой фракций, приведенные к 1% раствору серной кислоты. Для указанных стандартных условий  $k_I=0,054 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_{II}=0,007 \text{ мин}^{-1}$ . Содержание

фракций для пшеничной соломы составляет по 50% [4].

Выход сахара при гидролизе полисахаридов гемицеллюлоз определяется тремя последовательно идущими реакциями: гидролитическим растворением полисахаридов, гидролизом их до моносахаридов и распадом моносахаридов.

По аналогии с уравнением (4) процесс образования декстринов из первой фракции может быть выражен:

$$D = A_I \frac{k_I}{k_D - k_I} (e^{-k_I t} - e^{-k_D t}) \quad (6)$$

Соответственно для двух фракций:

$$D = A_I \frac{k_I}{k_D - k_I} (e^{-k_I t} - e^{-k_D t}) + A_{II} \frac{k_{II}}{k_D - k_{II}} (e^{-k_{II} t} - e^{-k_D t}) \quad (7)$$

Здесь  $D$  – общий выход декстринов,  $A_I$  и  $A_{II}$  – количество I и II фракций полисахаридов,  $k_D$  – константа скорости гидролиза декстринов.

В связи с огромной разностью скоростей растворения полисахаридов и их гидролиза до моносахаридов и скоростью распада моносахаридов, для определения выхода сахара при гидролизе гемицеллюлозы можно воспользоваться упрощенным расчетом, представленным в следующем виде:

$$z_{\Gamma} = \mu_{\Gamma} (A_{\Gamma} - D) \quad (8)$$

где  $A_{\Gamma}$  – количество гемицеллюлоз, перешедших в раствор,  $\mu_{\Gamma}$  – коэффициент пересчета полисахаридов в моносахариды, величина которого в зависимости от состава полисахарида лежит в интервале от 1,1 для целлюлозы до 1,14 для пентозанов,  $D$  определяется по формуле (7).

Для учета распада сахара вводят поправочный член  $e^{-\sigma_2 k_2 t}$ , где  $\sigma_2$  отражает устойчивость различных моносахаридов. Он принимает значения от 1 для глюкозы до 3,6 для ксилозы. По аналогии с уравнением (5) количество распавшегося сахара будет определяться суммой:

$$\alpha_I e^{-k_1 t} + \alpha_{II} e^{-3.6 \cdot k_2 t} \quad (9)$$

где  $\alpha_I$  и  $\alpha_{II}$  – доля гексоз и пентоз.

Тогда итоговое уравнение выхода сахара при гидролизе гемицеллюлоз можно записать в следующем виде:

$$z_{\Gamma} = \mu_{\Gamma} (A_{\Gamma} - D) (\alpha_I e^{-k_1 t} + \alpha_{II} e^{-3.6 k_2 t}) \quad (10)$$

Общий выход сахара при гидролизе легко- и трудногидролизуемых полисахаридов должен выражаться суммой выходов, полученных отдельно для каждого вида полисахаридов:

$$z_{\text{общ}} = z_{\text{ЛГП}} + z_{\text{ТГП}}, \quad (11)$$

где  $z_{\text{ЛГП}}$  – выход сахара из легкогидролизуемых полисахаридов, то есть гемицеллюлоз, определяемый по уравнению (10);  $z_{\text{ТГП}}$  – выход сахара из трудногидролизуемых полисахаридов, определяемый по уравнению (4).

Максимальный выход сахара из гемицеллюлоз наблюдается тогда, когда целлюлоза еще только начинает гидролизываться в заметном количестве. При гидролизе основной части целлюлозы фактически уже идет только распад гемицеллюлозного сахара, который при достижении максимума «выхода сахара из целлюлозы» почти весь распадается.

Помимо перечисленных выше, на реакцию гидролиза влияют и другие факторы, такие, как температура, концентрации минеральных веществ, концентрация образующийся глюкозы, гидромодуль, размер частиц сырья, зольность. При гидролизе соломы именно зольность сырья нельзя не учитывать. При гидролизе соломы связывается значительная доля кислоты (80% при гидромодуле 5), поэтому исходная концентрация должна быть выше, чем при гидролизе щепы или опилок [6].

В лаборатории «Инженерные проблемы биотехнологии» КНИТУ были исследованы процессы низкотемпературного гидролиза пшеничной соломы разбавленной серной кислотой [7]. Предварительно солома измельчалась и просушивалась в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 2 часов. В ходе гидролиза были отобраны пробы с интервалом в один час и в них определено количество редуцирующих веществ (РВ) по методу Бертрена.

По полученным данным, используя уравнения (4, 10, 11), для каждого из опытов путем минимизации суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных данных были найдены:

- константа скорости гидролиза целлюлозы  $k_1$ ;
- константа скорости распада глюкозы  $k_2$ ;
- константа скорости гидролиза декстринов  $k_D$ ;
- доля гексоз и пентоз  $\alpha_I$  и  $\alpha_{II}$ .

Для расчета количества образовавшихся сахаров были использованы следующие параметры [4]:

количество I и II фракций гемицеллюлоз	$A_I = A_{II} = 0.5$
константы скорости гидролиза I и II фракций	$k_I = 0.054$ $k_{II} = 0.007$
стехиометрический коэффициент пересчета полисахаридов в моносахариды	$\mu = 1.1$

При проведении первого процесса использовалась 2% серная кислота (гидромодуль 10), гидролиз проводился при температуре 120-128 °С и давлении от 2,4 до 4 атм.

В результате расчетов были получены следующие значения:  $k_1=0.0023$ ,  $k_2=0.0053$ ,  $k_D=0.0159$ ,  $\alpha_I=1$ ,  $\alpha_{II}=0$ , достоверность модели составила 88%.

На рис.1 линиями представлены расчетные кривые получения сахаров из гемицеллюлоз, целлюлоз и суммарный выход; точками отмечены экспериментальные данные.

При проведении второго процесса использовалась 1,8% серная кислота (гидромодуль 18), гидролиз проводился при температуре 126-128 °С и давлении от 2,4 до 3,6 атм.

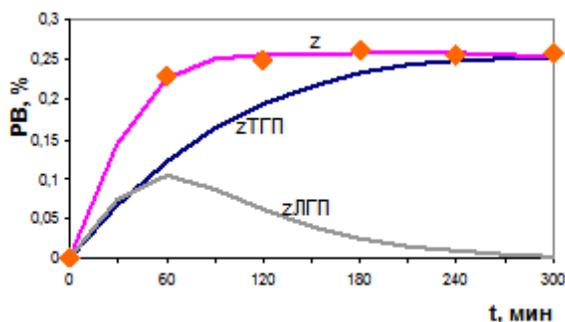


Рис. 1 - Расчетные и экспериментальные данные зависимости содержания ПВ от времени гидролиза при 2%  $H_2SO_4$ ,  $T = 120 - 128^\circ C$

В результате расчетов были получены следующие значения:  $k_1=0.0041$ ,  $k_2= 0.0066$ ,  $k_D= 0.0044$ ,  $\alpha_I=1$ ,  $\alpha_{II}=0$ , достоверность модели составила 97%.

На рис.2 и 3 показаны результаты моделирования и экспериментальные данные.

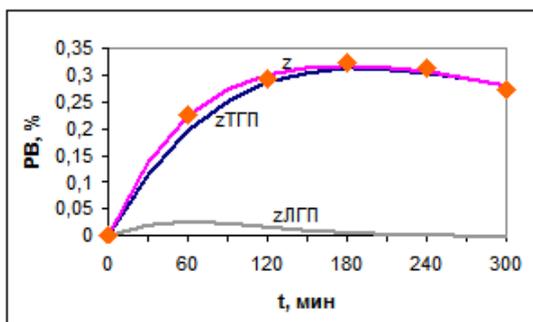


Рис. 2 - Расчетные и экспериментальные данные зависимости содержания ПВ от времени гидролиза при 1,8%  $H_2SO_4$ ,  $T = 126 - 128^\circ C$

При проведении третьего процесса использовалась 0,4% серная кислота (гидромодуль 10), гидролиз проводился при температуре 120-121 °С и давлении от 1,2 до 2 атм.

В результате расчетов были получены следующие значения:  $k_1=0.0020$ ,  $k_2=0.0044$ ,  $k_D=0.0055$ ,  $\alpha_I=1$ ,  $\alpha_{II}=0$ , достоверность модели составила 86%.

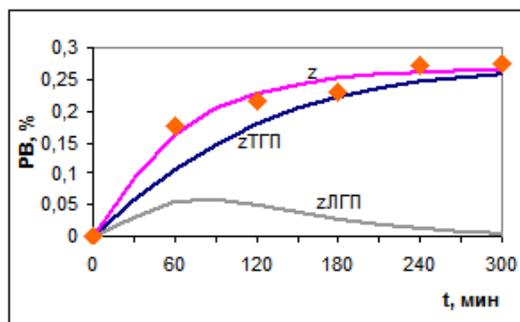


Рис. 3 - Расчетные и экспериментальные данные зависимости содержания ПВ от времени гидролиза при 0,4%  $H_2SO_4$ ,  $T = 120 - 121^\circ C$

Таким образом, для каждого из процессов были получены константы гидролиза, которые можно использовать для определения оптимальных режимов ведения процесса. Результаты идентификации кинетических параметров подтверждают экспоненциальную зависимость констант скоростей реакций гидролиза от температуры. Также для всех процессов было установлено, что в указанных условиях реализации экспериментов образуются только гексозы ( $\alpha_I=1$ ), что и было подтверждено качественным анализом состава сахаров в пробах гидролизатов.

### Литература

1. С.Г. Мухачев, И.С. Владимирова, Р.Т. Валеева, Вестник Каз. технол. ун-та, 5, 21 – 26, (2006).
2. В.Тарабанько: Биоэтанол из древесины неконкурентоспособен / Промышленные Страницы Сибири. Вып. 28, 2008. <http://www.epps.ru/journal>
3. Р.Х. Баркер, Р.А. Питтман, Целлюлоза и ее производные. Т. 1., Москва, 1974. 504 с.
4. И.И. Корольков, Перколяционный гидролиз растительного сырья. Лесная промышленность, Москва, 1978. 263 с.
5. С.А. Сапотницкий, В.И. Шарков, О.А. Дмитриева, И.Ф. Туманов, Технология гидролизных производств. Лесная промышленность, Москва, 1973. 408 с.
6. Гемиделлюлозы / М.С.Дудкин и др. – Рига: Знание, 1991. – 488 с.
7. Р.М. Нуртдинов, Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, В.М. Емельянов, Г.А. Гадельшина, Вестник Каз. технол. ун-та, 15, 150 – 154, (2011).

© Г. А. Гадельшина - канд. техн. наук, доц. каф. химической кибернетики КНИТУ, [valrt2008@rambler.ru](mailto:valrt2008@rambler.ru); С. Г. Мухачев - канд. техн. наук, доц., зав. лаб. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» КНИТУ; Р. Т. Валеева - канд. техн. наук, доц. каф. химической кибернетики КНИТУ; Р. М. Нуртдинов - мл. науч. сотр. той же кафедры.