

А. А. Галеева, Р. Т. Валеева, С. Г. Мухачев

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА СОЛОМЫ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Ключевые слова: гидролиз, солома, редуцирующие вещества, гидролизат.

Проведены исследования по высокотемпературному гидролизу соломы, при варьировании температуры и концентрации соляной кислоты с целью получения гидролизатов с максимальным содержанием редуцирующих веществ.

Key words: hydrolysis, straw, reducing substances, hydrolysate.

The studies on high temperature hydrolysis of straw with varying temperature and concentration of hydrochloric acid were carried out to produce hydrolysates with maximum content of reducing substances.

Кислотный гидролиз давно используется в технологиях технического спирта и является трудоемким и достаточно сложным процессом, требующим строгого соблюдения техники безопасности. В предыдущих работах [1-5] были проведены исследования кинетики и оптимизации условий проведения процессов высокотемпературного гидролиза целлюлозы, соломы и отрубей сернистой кислотой, а также целлюлозы серной кислотой.

Чем больше концентрация ионов водорода, тем быстрее идет процесса гидролиза. Поэтому в практике, в том числе в гидролизном производстве, обычно применяют в качестве катализатора сильные минеральные кислоты, образующие катион гидроксония, кислоты с большой степенью диссоциации: серную и соляную кислоты. По каталитической активности соляная кислота превосходит остальные применяемые гидролизующие агенты [6].

В данной работе в качестве гидролизующего агента была выбрана разбавленная одноосновная соляная кислота техническая ГОСТ 3118-77 с концентрацией 1-3 % масс..

Гидролиз проводили на лабораторной установке для исследования процессов высокотемпературного гидролиза [7-9] в термостатируемых капсулах из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т объемом 30 мл.

Были проведены экспериментальные исследования кинетики высокотемпературного гидролиза соломы соляной кислотой при варьировании технологических параметров: температуры в диапазоне 150 °С - 190 °С и гидромодуле 1:5,8.

Во всех экспериментах использовали пшеничную солому 17% влажности. Навески измельченного сырья высушивали до постоянного веса и помещали в капсулы. Общая масса веществ (соломы, воды и кислоты), составляла 22,5 г, что занимало 75% объема капсулы [4].

В фильтрованных образцах гидролизатов определяли содержание редуцирующих веществ по методу Бертрана [10], а так же pH с помощью «Мультитест ИПП - 513» и содержание сухих веществ с помощью влагомера «МХ - 50».

Для обеспечения надежности измерений гидролиз каждого образца повторяли трижды. Результаты усредняли.

Абсолютная погрешность химического анализа РВ во всех экспериментах составляла не более 0,3 % масс. Погрешность воспроизводимости экспериментов составила по РВ в среднем $\pm 0,46$ % масс.

Динамика концентрации РВ при варьировании температуры в диапазоне 150 °С - 190 °С представлена на рис.1 – рис.3.

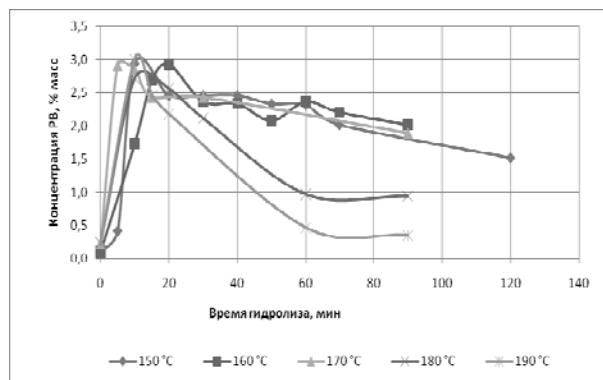


Рис. 1 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза соломы при концентрации соляной кислоты 1% масс.

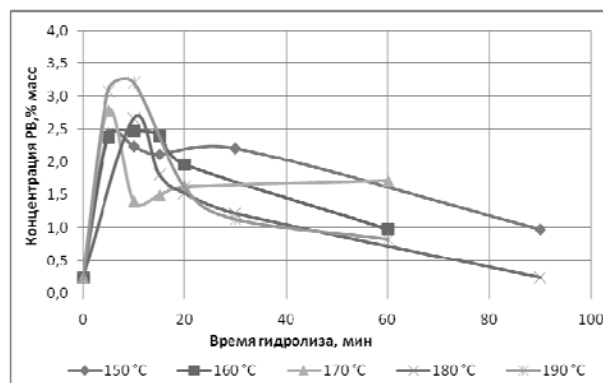


Рис. 2 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза соломы при концентрации соляной кислоты 2% масс.

Из полученных зависимостей (рис.1 – 3) следует, что кинетические кривые имеют максимумы. Причем максимальные концентрации РВ в гидролизатах соломы достигаются через 5 - 10 минут после начала процесса гидролиза.

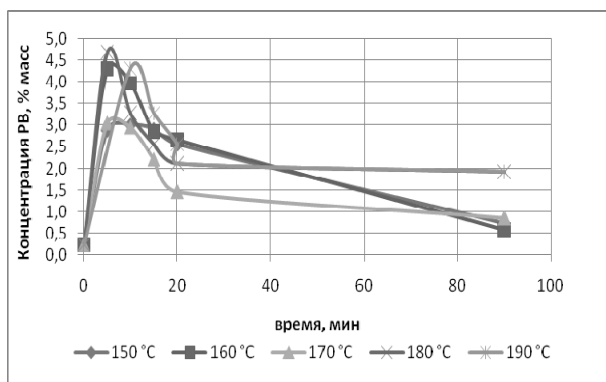


Рис. 3 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза соломы при концентрации соляной кислоты 3% масс.

Расчетные данные по конверсии полисахаридов и скорости проведенных процессов представлены в таблице 1, по содержанию сухих веществ в фильтрах - в таблице 2.

Таблица 1 – Расчетные данные по конверсии РВ и скорости проведенных процессов

№ экс.	Конц. кислоты, %	Температура, °C	РВ max, %	Конверсия, %	R, г РВ/л*час
1	1	150	2,946	26,37	88,39
2	1	160	2,930	26,23	87,90
3	1	170	2,914	30,56	87,41
4	1	180	2,720	24,35	81,60
5	1	190	3,011	26,95	90,34
6	2	150	2,431	21,76	72,94
7	2	160	2,463	22,05	73,90
8	2	170	2,655	22,05	83,53
9	2	180	2,655	23,77	79,66
10	2	190	3,207	28,71	96,22
11	3	150	2,881	25,79	86,44
12	3	160	4,996	38,56	129,25
13	3	170	3,044	27,25	91,31
14	3	180	4,685	41,93	116,28
15	3	190	4,308	38,56	106,25

Полученные результаты подтверждают данные предыдущих исследований [4] о превалировании скорости распада сахаров над скоростью гидролиза полисахаридов при температурах, выше 160 С – 170 С. Однако, зависимость скорости гидролиза от концентраций соляной и сернистой кислот имеет мини-

мум в отличие от процессов гидролиза серной кислотой [1].

Таблица 2 - Содержание сухих веществ в фильтрованных гидролизатах

№ п/п	Температура, °C	Средняя концентрация СВ, %	Содержание РВ в СВ, %
1	150		
2	160		
3	170	7,61	34,88
4	180	8,42	55,64
5	190	7,36	40,91
Усредненное значение:			43,81

Этот эффект, предположительно, может быть объяснен изменением парциального давления HCl и SO₂ при повышении температуры, сопровождающемся ростом общего давления паров в капсуле.

Применение потенциально регенерируемых (летучих) гидролизующих агентов обеспечивает в основном гидролиз гемицеллюлоз. Достижение более высоких конверсий полисахаридного сырья сложного состава, очевидно, не может быть достигнуто в одностадийных процессах гидролиза.

Литература

1. Р.М. Нуртдинов, Н. С. Залалдинов, Р.Т. Валеева, Вестник Каз. технол. ун-та, 8, 126-128, (2013).
2. . Р.М. Нуртдинов, Л. Т. Фаттахова, Р.Т. Валеева, С. Г. Мухачев, Вестник Каз. технол. ун-та, 8, 124-125, (2013).
3. Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, В.М. Емельянов, И.В. Логинова, Вестник Каз. технол. ун-та, 11, 135–136, (2012).
4. . С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М.Нуртдинов, Производство спирта и ликероводочных изделий, 3, 20-23, (2011).
5. Г.А. Гадельшина, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, Вестник Каз. технол. ун-та, 18, 203 – 206, (2012).
6. И.Н Ковернинский Комплексная химическая переработка древесины. Архангельск, Арханг. гос. техн. ун-т, 2002, 347с.
7. Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, В.М. Емельянов, Вестник Каз. технол. ун-та, 10, 204 – 208, (2011).
8. Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, В.М. Емельянов, М.Ф., Шавалиев, И.В., Шагивалеев, И.А Якушев, Вестник Казанского технологического университета, 2, 143 – 147, (2011).
9. С.Г. Мухачев, В.М. Емельянов, М.Ф. Шавалиев, Р.Т. Елчуев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, А.М. Буйлин, Вестник Каз. технол. ун-та, 6, 180 –190, (2009).
10. И.З. Емельянова, Химико-технологический контроль гидролизных производств. М.: Лесная промышленность, 1976. – 405с.