

Гидролиз клетчатки (целлюлозы) и крахмала, являющихся обязательными компонентами, входящими в состав зерновых отходов может осуществляться с использованием различных гидролизующих агентов. В макромолекуле целлюлозы гликозидные связи, соединяющие мономерные звенья, способны к гидролитической деструкции. В месте разрыва образуется одно редуцирующее концевое звено и одно нередуцирующее. Катализатором процесса гидролиза могут служить сильные минеральные кислоты, образующие катион гидроксония. При полном гидролизе целлюлозы получается D-глюкоза; общая схема процесса [1], отражающая конец и начало гидролиза без промежуточных стадий, имеет следующий вид [2] $H^+ (C_6H_{10}O_5)_n + n H_2O \rightarrow n C_6H_{12}O_6$ (1) Целлюлоза относится к трудно гидролизуемым полисахаридам. При действии разбавленных минеральных кислот, например, 2-5% HCl, при кипячении реакция гидролиза идет гетерогенно только в аморфных участках и постепенно через ряд промежуточных продуктов: целлюлоза → гидроцеллюлоза → целлодекстрины → олигосахариды → целлобиоза → D-глюкоза [3]. До получения гидроцеллюлозы гидролиз идет быстро. Целлюлозные микрофибриллы распадаются на отдельные кристаллы. Легкогидролизуемые гемицеллюлозы и крахмалы гидролизуются разбавленными кислотами при температуре 100 °C по такой же схеме, но в отличие от целлюлозы все стадии гидролиза гемицеллюлозы и крахмала идут быстрее. Пентозаны при гидролизе дают пентозы: $H^+ (C_5H_8O_4)_n + n H_2O \rightarrow n C_5H_{10}O_5$ (2) Чем больше концентрация ионов водорода, тем быстрее идет гидролиз. Поэтому в качестве катализатора применяют сильные кислоты с большой степенью диссоциации. По каталитической активности кислоты располагаются в следующем порядке: HCl > HJ > HBr > H₂SO₄ > HNO₃ > H₃PO₄ > HCOOH > CH₃COOH [4]. В практике, в том числе в гидролизном производстве обычно применяют серную и соляную кислоты. Под гидролизом растительного сырья понимают процесс превращения полисахаридов древесных или однолетних растений в простые сахара. Параллельно развиваются три направления этого процесса: гидролиз разбавленными минеральными кислотами при высоких температурах и давлении; концентрированными кислотами; разбавленными минеральными кислотами при атмосферном давлении. В качестве гидролизующего агента в работе была выбрана сильная двухосновная серная кислота техническая ГОСТ 2184-77 и ГОСТ 4204-77. Процессы гидролиза проводили с использованием установки высокотемпературного гидролиза [1, 5, 6] в термостатируемых капсулах объемом 30 мл. При выборе металла для изготовления гидролизера и капсул установки высокотемпературного гидролиза учитывалось очень важное химическое свойство серной кислоты – отношение ее к металлам. Разбавленная и концентрированная серная кислота реагирует с металлами различно [7]. Разбавленная серная кислота растворяет металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода. Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после

водорода, с разбавленной H_2SO_4 не реагируют. Поэтому для изготовления гидролизера и капсул установки высокотемпературного гидролиза нами была выбрана нержавеющая сталь марки 12X18H10T, которая практически не разрушается при контакте с жидкой фазой и незначительно корродирует при контакте с паровой фазой. Были проведены экспериментальные исследования кинетики высокотемпературного гидролиза целлюлозы серной кислотой при варьировании технологических параметров: температурах в диапазоне $150^\circ C - 190^\circ C$, концентрации серной кислоты 1 – 3% мас. и гидромодуле 1:6,8. Общая масса веществ, помещаемых в каждую из капсул составляет 75% от объема капсулы [8]. Образцы фугата анализировали на содержание редуцирующих веществ по методу Бертрана, pH и содержание СВ [9]. Абсолютная погрешность химического анализа РВ во всех экспериментах составляла $\pm 0,3\%$ масс. Погрешность реализации экспериментов (максимальное среднеквадратичное отклонение по группам точек для разных моментов времени) составила по РВ от $\pm 0,4\%$ масс. до $\pm 0,53\%$ масс.. Оценка воспроизводимости экспериментов при реализации процессов высокотемпературного гидролиза была проведена по трем повторностям эксперимента для каждой температуры. Исследование процессов высокотемпературного гидролиза выявило различия в зависимости динамики накопления РВ от концентрации сернистой кислоты (рис.1 – 3). Рис. 1 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза целлюлозы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 1% мас. Рис. 2 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза целлюлозы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 2% мас. Как следует из графиков, представленных на рис.1 – рис.3, характер кинетических зависимостей определяется следующим образом при $150^\circ C$ и изменении концентрации сернистой кислоты в пределах 1 – 3% масс., максимум концентрации РВ в фугате гидролизата целлюлозы достигается соответственно через 30, 40 и 60 минут после начала процесса гидролиза. При $190^\circ C$ и изменении концентрации серной кислоты в пределах 1 – 3% масс., максимум концентрации РВ в фугате гидролизата целлюлозы достигается соответственно через 15- 20 минут после начала процесса гидролиза целлюлозы, при этом различие в накоплении редуцирующих веществ незначительно. Рис. 3 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза целлюлозы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 3% мас. Несмотря на стабилизацию температуры с точностью $\pm 2^\circ C$, давление в гидролизере заметно росло с течением времени при использовании в качестве гидролизующего агента серной кислоты, что свидетельствует об образовании побочных летучих продуктов. Давление в процессах гидролиза измерялось манометром МПТС-100, кл.1,5. Расчетные данные по конверсии РВ и скорости проведенных процессов представлены в таблице 1. Таблица 1 – Расчетные данные по конверсии РВ и скорости проведенных процессов № экс. Конц. кислоты, % Температура, $^\circ C$ РВ max, %

Конверсия, % R, г РВ/л*час 1 1 150 1,800 10,47 36 2 1 160 2,098 12,20 41,96 3 1
 170 2,463 14,33 73,89 4 1 180 3,503 20,38 105,09 5 1 190 3,669 21,34 146,76 6 2
 150 2,495 14,51 37,42 7 2 160 3,602 20,95 43,22 8 2 170 4,581 26,65 274,86 9 2 180
 4,206 24,47 252,36 10 2 190 3,092 17,98 123,68 11 3 150 2,962 17,23 29,62 12 3 160
 2,752 16,01 47,17 13 3 170 4,240 24,66 84,8 14 3 180 4,926 28,66 147,78 15 3 190
 3,903 22,70 117,09 Таблица 2 - Содержание сухих веществ в фильтрованных
 гидролизатах № п/п Температура, °С Средняя концентрация СВ, % Содержание
 РВ в СВ, % 1 190 5,26 69,76 2 170 6,41 71,47 3 180 8,42 58,51 Усредненное
 значение: 66,58 В проведенных исследованиях высокотемпературного гидролиза
 целлюлозы редуцирующие вещества составляли около 66,58 % от общей массы
 растворимых веществ (таблица 2.).