

Р. М. Нуртдинов, Н. С. Залалдинов, Р. Т. Валеева

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

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

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

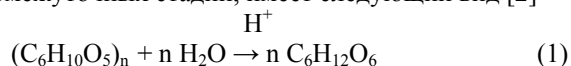
Key words: hydrolysis, cellulose, reducing substances, hydrolysate.

The studies on high temperature hydrolysis of cellulose with varying temperature and concentration of sulfuric acid was carried out to produce hydrolysates with a maximum content of reducing substances.

Гидролиз клетчатки (целлюлозы) и крахмала, являющихся обязательными компонентами, входящими в состав зерновых отходов может осуществляться с использованием различных гидролизующих агентов.

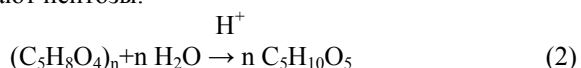
В макромолекуле целлюлозы гликозидные связи, соединяющие мономерные звенья, способны к гидролитической деструкции. В месте разрыва образуется одно редуцирующее концевое звено и одно нередуцирующее. Катализатором процесса гидролиза могут служить сильные минеральные кислоты, образующие катион гидроксония.

При полном гидролизе целлюлозы получается D-глюкоза; общая схема процесса [1], отражающая конец и начало гидролиза без промежуточных стадий, имеет следующий вид [2]



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 °С по такой же схеме, но в отличие от целлюлозы все стадии гидролиза гемицеллюлозы и крахмала идут быстрее. Пентозаны при гидролизе дают пентозы:



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 H₂SO₄ 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 °С - 190 °С, 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).

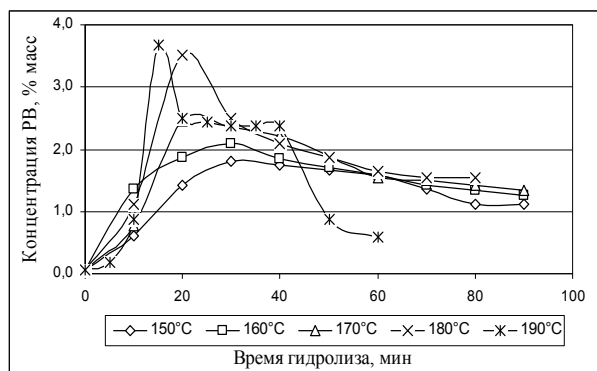


Рис. 1 – Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза целлюлозы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 1% масс.

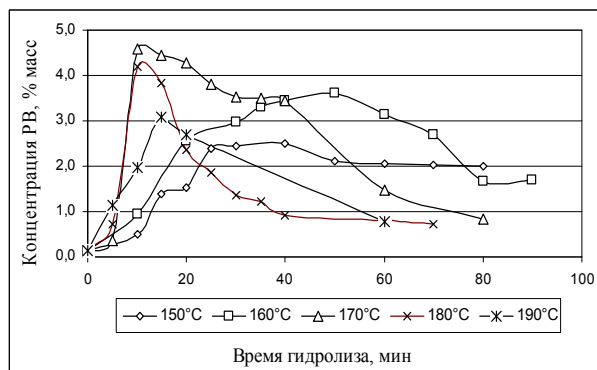


Рис. 2 – Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза целлюлозы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 2% масс.

Как следует из графиков, представленных на рис.1 – рис.3, характер кинетических зависимостей определяется следующим образом при 150 °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 °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.

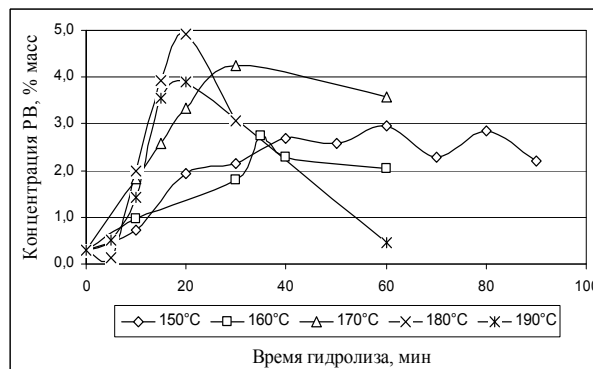


Рис. 3 – Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза целлюлозы при разных температурах и при концентрации серной кислоты 3% масс.

Не смотря на стабилизацию температуры с точностью ± 2 °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, °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.).

Литература

1. Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, В.М. Емельянов, Вестник Каз. технол. ун-та, 10, 204 – 208, (2011).

2. Г.А. Гадельшина, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, Вестник Каз. технол. ун-та, 18, 203 – 206, (2012).
3. Г.В. Карпова, Р.Р. Зайнутдинов, Хранение и переработка сельхозсырья, 7, 76-79, (2008).
4. И.Н. Ковернинский Комплексная химическая переработка древесины. Архангельск, Арханг. гос. техн. ун-т, 2002, 347с.
5. 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).
6. 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).
7. Д.А. Кузнецов Производство серной кислоты. М.:Высш. школа, 1968, 296 с.
8. Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, В.М. Емельянов, И.В. Логинова, Вестник Каз. технол. ун-та, 11, 135–136, (2012).
9. С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М.Нуртдинов, Производство спирта и ликероводочных изделий, 3, 20-23, (2011).

© Р. М. Нуртдинов - канд. техн. наук, м.н.с., асс. каф. химической кибернетики КНИТУ; Н. С. Залалдинов – студ. КНИТУ; Р. Т. Валеева канд. техн. наук, доцент кафедры химической кибернетики КНИТУ, valrt2008@rambler.ru.