

Р. Т. Валеева, С. Г. Мухачев, С. Ю. Михайлова

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ***Ключевые слова: гидролиз, целлюлоза, редуцирующие вещества, рН, давление, гидролизат.**Проведены исследования по высокотемпературному гидролизу целлюлозы, при варьировании температуры и концентрации фосфорной кислоты с целью получения гидролизатов с максимальным содержанием редуцирующих веществ.**Key words: hydrolysis, cellulose, reducing substances, pH, pressure, hydrolysate.**The studies on high temperature hydrolysis of cellulose with varying temperature and concentration of phosphoric acid was carried out to produce hydrolysates with a maximum content of reducing substances.*

Существующие в настоящее время методы химической переработки лигноцеллюлозных отходов, как правило, не обеспечивают комплексной утилизации основных компонентов растительной биомассы и позволяют получить только ограниченный набор продуктов, преимущественно из древесных полисахаридов.

Основные мировые тенденции развития фундаментальных и прикладных технологических исследований в области глубокой переработки древесной биомассы связаны с поиском и разработкой новых принципов и методов комплексного использования всех ее основных компонентов (целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, экстрактивных веществ), а также с вовлечением в химическую переработку древесных отходов и древесины малоценных пород.

Актуальные направления исследований в области создания нового поколения экологически безопасных процессов химической переработки древесной биомассы и растительного сырья связаны с использованием эффективных и доступных катализаторов, ускоряющих химические превращения лигнина и полисахаридов, а также с применением простых методов активации, повышающих реакционную способность сырья и облегчающих диффузию реагентов и продуктов.

Методы кислотно-каталитического воздействия применяются в процессах гидролизной промышленности [1-3]. Число работ, посвященных изучению влияния катализаторов на традиционные и новые процессы делигнификации, постоянно возрастает [4-9].

С учетом литературных данных и полученных результатов анализа проведенных ранее процессов, были продолжены исследования кинетики высокотемпературного гидролиза растительных материалов трехосновной фосфорной кислотой. По степени воздействия, на организм человека фосфорная кислота относится к веществам 2-го класса опасности по ГОСТ 12.1.005-88 [10], а фосфаты являются компонентами большинства сред, используемых в микробиологических синтезах.

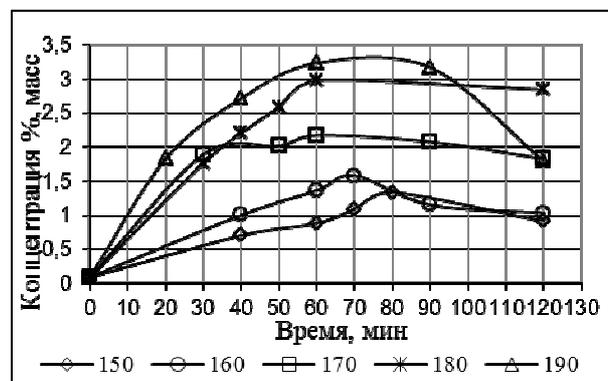
Одним из важнейших условий развития микробиологической промышленности, особенно выпуска наукоемкой продукции: белков, спиртов, органических кислот и др. является наличие дешевого доступного сырья. Потребность микроорганизмов в фосфоре может полностью обеспечиваться внесением в среды солей фосфорной кислоты, По-

скольку фосфор является переносчиком энергии (входит в состав молекул АТФ) и играет важную роль в синтезе нуклеиновых кислот, то от его наличия в среде зависят интенсивность ассимиляции источников углерода и рост микроорганизмов.

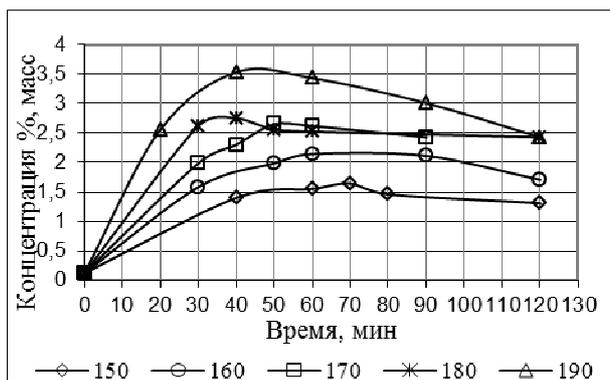
Концентрация фосфора в среде влияет на содержание липидов и белка в биомассе дрожжей при выращивании, как на углеводных, так и на углеводородных субстратах, что было экспериментально показано многими исследователями [11].

Исследования кинетики высокотемпературного гидролиза целлюлозы фосфорной кислотой проведены при варьировании технологических параметров: температуры в диапазоне 150 °С – 190 °С, концентрации фосфорной кислоты 1 – 3% масс. и гидромодуле 1:5,8. Все эксперименты были проведены по отработанным методикам, аналогично ранее выполненным исследованиям по гидролизу целлюлозы, пшеничной соломы и отрубей сернистой, серной и соляной кислотами [12 – 14] на лабораторной установке высокотемпературного гидролиза [15–17] в термостатируемых капсулах. В ходе процессов гидролиза измеряли температуру, давление и рН гидролизатов [18]. Полученные гидролизаты фуговали. Образцы полученных фугатов анализировали на содержание сухих веществ и редуцирующих веществ по методу Бертрана.

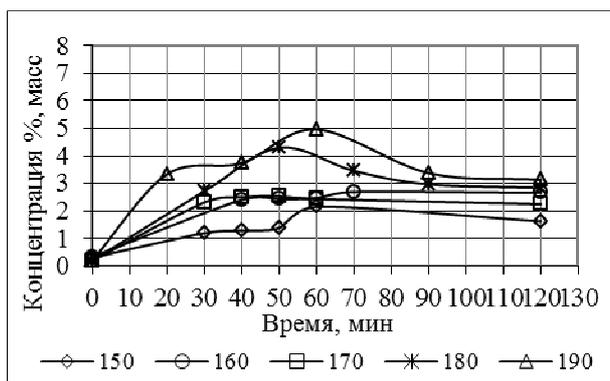
Исследование процессов высокотемпературного гидролиза целлюлозы выявило различия в динамике накопления РВ от концентрации фосфорной кислоты (рис.1 – 3).



**Рис. 1 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза целлюлозы при разных температурах и при концентрации фосфорной кислоты 1% масс.**



**Рис. 2 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза целлюлозы при разных температурах и при концентрации фосфорной кислоты 2% мас.**



**Рис. 3 - Изменение концентрации РВ в процессах гидролиза целлюлозы при разных температурах и при концентрации фосфорной кислоты 3% мас.**

Как следует из графиков, представленных на рис.1 – 3, при концентрации фосфорной кислоты 1% и варьировании температуры в пределах 150 – 190 °С, максимум концентрации РВ в фугате гидролизата целлюлозы достигается через 80 – 60 минут после начала процесса гидролиза.

При концентрации фосфорной кислоты 3% и при варьировании температуры в тех же пределах, максимум концентрации РВ в фугате гидролизата целлюлозы достигается через 50 – 60 минут после начала процесса гидролиза. При этом наблюдается рост содержания редуцирующих веществ от 1,3 до 4,9 % масс.

С увеличением температуры и концентрации фосфорной кислоты в процессах гидролиза целлюлозы показатель рН уменьшался, а с увеличением времени процесса гидролиза рН увеличивался.

Расчетные данные по конверсии полисахаридов и скорости проведенных процессов гидролиза представлены в таблице 1, а по содержанию сухих веществ в фильтрованных гидролизатах в таблице 2.

В проведенных исследованиях высоко-температурного гидролиза целлюлозы среднее содержание редуцирующих веществ от общей массы растворимых веществ составило около 49,29%, но при температурах 180 - 190 °С содержание редуцирующих веществ от общей массы растворимых веществ возрастает. При дальнейшем повышении температуры до 220 °С величина максимального значения концентрации РВ изменяется не существенно

(4,24% масс.), а продолжительность процесса гидролиза сокращается до 10 минут.

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

№ экс.	Конц. кислоты, %	Температура, °С	Время, мин	РВ max, %	Конверсия, %	Р, г РВ/л*час
1	1	150	80	1,337	7,78	10,03
2	1	160	70	1,583	9,21	13,57
3	1	170	60	2,177	12,67	21,77
4	1	180	60	2,979	17,33	29,79
5	1	190	60	3,239	18,85	32,40
6	2	150	70	1,645	9,57	14,10
7	2	160	60	2,146	12,48	21,46
8	2	170	50	2,656	15,45	31,87
9	2	180	40	2,752	16,01	41,28
10	2	190	40	3,537	20,58	53,05
11	3	150	60	2,146	12,48	21,46
12	3	160	70	2,688	15,64	23,04
13	3	170	50	2,527	14,70	30,33
14	3	180	50	4,291	24,97	51,50
15	3	190	60	4,961	28,87	49,61
16	3	220	10	4,240	24,67	254,4

**Таблица 2 - Содержание сухих веществ в фильтрованных гидролизатах**

Концентрация кислоты, %	Температура, °С	Средняя концентрация СВ, %	Содержание РВ в СВ, %
1	150	41,41	50,46
	160	37,83	51,74
	170	40,88	64,04
	180	40,81	62,83
	190	40,91	62,31
2	150	40,61	35,53
	160	44,54	49,44
	170	44,49	46,59
	180	41,31	47,95
	190	40,14	51,86
3	150	48,39	33,63
	160	42,58	38,50
	170	40,52	34,91
	180	37,33	53,51
	190	36,58	56,12
220	34,02	45,59	

Из полученных данных, представленных в таблице 1 и на рис 1 - 3, можно заключить, что

предпочтительным является режим гидролиза целлюлозы фосфорной кислотой при 180 - 190 °С и концентрации кислоты не менее 2%.

### Литература

1. И.И. Корольков, Перколяционный гидролиз растительного сырья. Лесная промышленность, М., 1978. 288 с.
2. В.И. Сушкова, Г.И. Воробьева, Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. Дели принт, М., 2008. 216 с.
3. В.И. Шарков, С.А. Сапотницкий, О.А. Дмитриева, И.Ф. Туманов, Технология гидролизных производств. Лесная промышленность, М., 1973. 408 с.
4. Б.Н. Кузнецов, Химия в интересах устойчивого развития, 6, 383 – 396, (1989).
5. Н.Н. Большаков, Г.А. Пазухина, Химия древесины, 2, 55 – 59, (1990).
6. К.Г. Боголицин, Ж. Рос, Хим.об-ва им. Д.И. Менделеева, XLIII, 6, 105 – 123, (2004).
7. Пу Цзюнь Вень, Ю.Г. Бутко, Лесной журнал, 4, 72 – 75, (1993).
8. Э.И. Гермер, Бумажная промышленность, 2, 6 – 8, (1990).
9. Э.И. Гермер. Химизм и катализ кислородно-щелочной делигнификации древесины: Дис. в виде науч. докл. на соискание ученой степени докт. хим. наук, Санкт-Петербург, 1999.
10. ГОСТ 6552-80 Нормативно-технический документ. Кислота ортофосфорная. Технические условия. Издательство стандартов, М., 1993.
11. В.А. Выслоух, Микробиологическая промышленность, 3, 9 – 11, (1975).
12. Р.М. Нуртдинов, Л.Т. Фаттахова, Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, Вестник Казанского технологического университета, 16, 8, 124 – 125, (2013).
13. Р.М. Нуртдинов, Н.С. Залалдинов, Р.Т. Валеева, Вестник Казанского технологического университета, 16, 19, 126 – 127, (2013).
14. А.А. Галева, Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, Вестник Казанского технологического университета, 16, 19, 246 – 247, (2013).
15. С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, Производство спирта и ликероводочных изделий, 3, 20-23, (2011).
16. Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, В.М. Емельянов, Шавалиев М.Ф., И.В., Шагивалеев, И.А Якушев, Вестник Казанского технологического университета, 2, 143 – 147, (2011).
17. В.М. Емельянов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, М.Ф. Шавалиев, И.В. Логинова, Отчет, № ГР 01200805792, Инв.№ 02201258523.- Казань, ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012. 107 с.
18. И.З. Емельянова, Химико-технологический контроль гидролизных производств. Лесная промышленность, М., 1976. 405 с.

---

© **Р. Т. Валеева** - канд. техн. наук, доц. каф. химической кибернетики КНИТУ, valrt2008@gambler.ru; **С. Г. Мухачев** - канд. техн. наук, доц. той же кафедры; **С. Ю. Михайлова** – студ. той же кафедры.