

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра

«Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

«Химическая технология органических и неорганических веществ»

(направленность (профиль))

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: Разработка процессов кислотного гидролиза природных полимеров

Обучающийся

А.А. Дедюрина

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к. б. н, Т.М. Гребенкина

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

## Аннотация

Данная выпускная квалификационная работа изложена на 50 страницах, содержит 13 таблиц и 12 рисунков. Состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, включающего 39 источников, в том числе 5 иностранных.

Целью работы является разработать процесс гидролиза природных полимеров с применением кислотного катализатора на примере биополимеров древесной массы.

Объектом исследования в данной работе является кислотный гидролиз древесной массы хвойных пород.

В литературном обзоре представлены сведения о природных полимерах и мономерах на примере возобновляемого источника – древесины.

В экспериментальной части приводятся методики хроматографического и спектрофотометрического исследований, расчетные формулы, таблицы и графики полученных результатов.

В расчетной части анализируются полученные экспериментальные данные, сравниваются значения констант скоростей реакций и концентраций целевого мономера – глюкозы. Приводятся результаты материального и теплового балансов процесса кислотного гидролиза.

Результаты исследования показали, что скорость реакции гидролиза в присутствии соляной кислоты выше скорости реакции гидролиза в присутствии фосфорной кислоты.

## Abstract

This particular graduation qualifying work is outlined 50 in pages, consists of 13 tables and 12 charts. The research work consists of introduction, three chapters, its conclusions and reference list including 39 sources, 5 of which are of foreign origin.

The aim of the work is to develop a process of hydrolysis of natural polymers using an acid catalyst on the example of wood pulp biopolymers.

The object of study in this work is the acid hydrolysis of coniferous wood pulp.

Literature survey provides data about natural polymer and monomers as an example of renewable source – wood.

Experimental part list methods of chromatographical and spectrophotometric research, calculation formula, tables and charts of obtained results.

In the calculation part, the obtained experimental data are analyzed, comparison of reactions speed constants with concentration of objective monomer – glucose. There are provided the results of material and energetic balances of acid hydrolysis process.

The results have shown that the hydrolysis reaction speed in the presence of hydrochloric acid is higher than the speed of hydrolysis reaction in the presence of phosphoric acid.

## Содержание

Введение.....	6
1 Патентный поиск и литературный обзор.....	7
1.1 Современное представление о полимерах .....	7
1.1.1 Основные понятия о природных полимерах.....	8
1.1.2 Классификация природных полимеров древесины.....	9
1.2 Глюкоза – сырье для пищевой, фармацевтической и химической промышленности.....	10
1.3 Промышленные способы получения глюкозы .....	12
1.3.1 Функциональные схемы производства глюкозы для пищевого производства.....	12
1.3.2 Функциональные схемы производства глюкозы для фармацевтического производства .....	13
1.3.3 Технологическая схема производства глюкозы для химического производства.....	14
1.3.4 Механизм процесса гидролиза .....	15
1.3.5 Катализаторы, применяемые в производстве глюкозы .....	16
1.4 Патентный поиск.....	17
2 Экспериментальная часть.....	22
2.1 Обоснование выбора направления эксперимента .....	22
2.2 Характеристика сырья и готового продукта .....	22
2.3 Методы определения сырья и готового продукта .....	24
2.3.1 Хроматографические методы .....	24
2.3.2 Титриметрические методы.....	26
2.3.3 Оптические методы .....	27
2.3.4 Электрохимические методы .....	28
3 Расчетная часть.....	30
3.1 Методическая часть .....	30

3.1.1 Реагенты, оборудование и объекты исследования .....	30
3.1.2 Статистическая обработка результатов.....	30
3.1.3 Определение потери в массе при высушивании сырья .....	31
3.2 Получение гидролизатов .....	32
3.2.1 Качественный анализ.....	32
3.2.2. Количественный анализ .....	33
3.3 Обсуждение результатов .....	36
3.4 Технологические расчеты .....	38
3.4.1 Технологическая схема производства глюкозы .....	38
3.4.2 Материальный баланс .....	39
3.4.3 Тепловой баланс.....	42
Заключение .....	46
Список используемой литературы и используемых источников.....	47

## Введение

В современной промышленности, науке и технике широко применяют различные полимерные материалы. В зависимости от области применения важно определить критерии их выбора. Для использования в медицине и пищевой промышленности критерием использования того или иного полимера является его безопасность для живого организма. Такими полимерами могут быть соединения, полученные из природного возобновляемого сырья.

Известно, что для получения мономеров из полимеров древесной массы используют различные методы промышленного гидролиза: кислотный, щелочной, высокотемпературный, ферментативный и другие.

В работе изучена кинетика реакции кислотного гидролиза древесной массы хвойных пород в присутствии разбавленных соляной и фосфорной кислот при невысоких температурах. Предложен способ получения глюкозы с применением соляной кислоты в качестве катализатора.

Цель работы: разработать процесс гидролиза природных полимеров с применением кислотного катализатора на примере биополимеров древесной массы.

Задачи:

- изучить литературные данные и осуществить патентный поиск особенностей протекания реакций кислотного гидролиза природных полимеров, выбрать объект исследования;
- исследовать кинетические данные реакций кислотного гидролиза в зависимости от вида катализатора;
- разработать процесс кислотного гидролиза;
- предложить функциональную схему кислотного гидролиза;
- рассчитать материальный и энергетический балансы процесса.

# 1 Патентный поиск и литературный обзор

## 1.1 Современное представление о полимерах

Полимеры – это соединения из большого количества мономерных звеньев, соединенных химическими связями. Полимеры бывают четырех видов: неорганические, органические, элементоорганические и биополимеры.

Неорганические полимеры – это искусственно синтезированный материал, который не содержит в главной и боковых цепях атома углерода (алюмосиликаты, оксид кремния, графит, алмаз). В состав органических полимеров входят углерод, азот, кислород, водород. Органические полимеры подразделяют на несколько видов, образованные от:

- предельных углеводов: полиэтилена, полипропилена, полибутилена;
- галогенопроизводных предельных углеводов: поливинилхлорида;
- спиртов и их эфиров: поливинилового спирта, поливинилацетата.
- ацеталей: поливинилбутираля, поливинилформаль;
- альдегидов: полиакролеина;
- аминов: поливиниламина, поливинилперидина;
- непредельных углеводов: 1,4 – полибутадиена, 1,4 – полиизопрена (натуральный каучук);
- галогенопроизводных непредельных углеводов: полихлоропрена;
- ароматических углеводов: полиалкилфенилена;
- азотосодержащих углеводов: полиамида – б, полипарабензамида;
- кислородосодержащих углеводов: полиэтиленоксида, полиформальдегида;

– серосодержащих углеводов: полиалкиленсульфида и полиалкиленсульфона.

Элементоорганические полимеры содержат в основной цепи органических радикалов неорганические атомы. В природе такого вида полимера не существует. Типичным представителем таких полимеров является полидиметилсилоксан.

Так же в отдельную группу выделяют биополимеры. Этот вид полимера образуется в животных и растительных клетках. Этот полимер является основополагающей всему живому и неживому на планете.

### **1.1.1 Основные понятия о природных полимерах**

Биополимеры или природные полимеры классифицируются на неорганические природные полимеры и органические.

Неорганические природные полимеры — это минералы, которые составляют основу земной коры (полисиликаты, полиалюмосиликаты и др.). Эти полимеры часто используются человеком в строительстве, в качестве конструкционных материалов, таких как цемент, бетон.

Органические природные полимеры находятся в каждой живой клетке. У животных организмов полимерами являются их ДНК и РНК, полипептиды и белки. Полисахариды – полимеры углеводов содержатся, как в клетках растений, так и в клетках животных.

В составе растений встречаются полимеры: целлюлоза и крахмал. Они являются полимерами глюкозы. Целлюлоза – это линейный гомополисахарид, состоящий из остатков глюкозы. Крахмал – это смесь полисахаридов амилозы и амилопектина. В отличие от линейного строения целлюлозы, амилоза в составе крахмала, образуется из 200-300 остатков глюкозы в неразветвленную цепь, которая закручивается в спираль. Амилопектин практически нерастворимый в воде, имеет разветвленную, древовидную структуру, в боковых цепях которой находится 20-30 остатков глюкозы [8].

### 1.1.2 Классификация природных полимеров древесины

Природные полимеры – это высокомолекулярные соединения, к которым относят полисахариды и полиуроновые кислоты. Такие полимеры помимо цепи из углерода содержат в своем составе кислород, азот и серу. Их масса колеблется от 5000 до 4000000 дальтон. Полисахариды древесины делятся на целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин [1].

Целлюлоза – это полисахарид, представляет собой молекулу из мономерных звеньев- остатков  $\beta$ -глюкозы с общей формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$  рисунок 1. Этот полисахарид обладает высокой механической прочностью и устойчив к химическому гидролизу за счет конформации молекул. Целлюлоза не имеет разветвленных связей, ее структура является линейной, которая стабилизирована водородными мостиками. Целлюлозу можно увидеть под микроскопом, благодаря ее строению – микрофибриллам (совокупность параллельно расположенных элементарных фибрилл). Микрофибриллы образуются из 20 элементарных фибрилл (линейные полимерные макромолекулы), длиной 4 нм состоящие из 10 – 100 молекул.

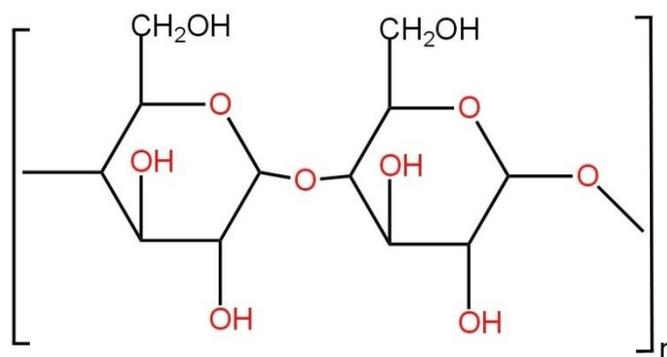


Рисунок 1 – Структурная форма целлюлозы

Гемицеллюлоза – это смесь из не целлюлозных полисахаридов, макромолекула построена из остатков моносахаридов пентоз и гексоз. Гемицеллюлоза ассоциирует с целлюлозными микрофибриллами за счет нековалентных связей и связывается с ними при помощи кислых пектинов,

построенных из галактуроновой кислоты. Содержание гемицеллюлозы в составе древесины не менее 20 – 30 % [28].

Лигнин – это смесь полимеров ароматической природы, химически нестойкая и легко окисляемая (рисунок 2).

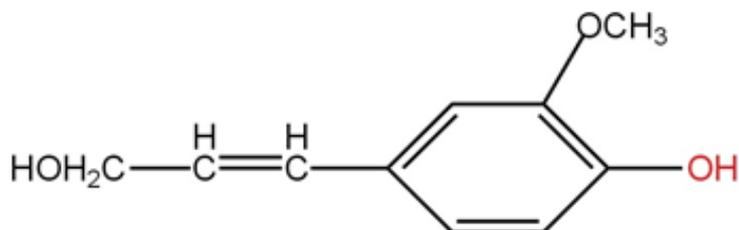


Рисунок 2 – Элементарная формула лигнина

Содержание лигнина в составе углеводов древесной массы составляет 20 % [11]. Его основная функция – это скреплять целлюлозные волокна. Совместно с гемицеллюлозой лигнин определяет механическую прочность стволов деревьев.

## **1.2 Глюкоза – сырье для пищевой, фармацевтической и химической промышленности**

Глюкоза является главным сырьем для некоторых видов промышленности.

В пищевой промышленности глюкозу получают для производства глюкозного сиропа, патоки и подсластителей к продуктам. Чаще всего для этого используют кукурузу, так как содержание крахмала в ней выше, чем в других растениях. После получения крахмала из кукурузы его подвергают кислотному или ферментативному осахариванию. Существует еще один метод производства глюкозы – двойной ферментативный гидролиз, который заключается в использовании  $\alpha$  – амилазы в качестве катализатора. Этот

способ в пищевой промышленности используют редко, так как он является нерентабельным дорогостоящим методом [16].

В фармацевтической промышленности глюкозу применяют для таблетирования и получения растворов. В настоящее время в мире производится три вида глюкозы:  $\alpha$  – глюкоза в ангидридной и гидратной форме и  $\beta$  – глюкоза в ангидридной форме. Каждый вид глюкозы предназначен для определенных препаратов. Так для приготовления инфузионных растворов важными качествами для глюкозы являются: хорошая растворимость, малое содержание примесей и микробиологическая чистота. Для таких растворов подходит ангидридная форма  $\alpha$  – и  $\beta$  – глюкоза. Для производства таблеточных форм предпочтительным в использовании является гидратная форма глюкозы. Это обосновано малой растворимостью глюкозы, высокой влажностью и формой в виде кристаллов, поддающихся прессованию [5].

В химической промышленности глюкозу используют для производства этилового спирта, лимонной, молочной и леулиновой кислоты [2].

## 1.3 Промышленные способы получения глюкозы

### 1.3.1 Функциональные схемы производства глюкозы для пищевого производства

Производство глюкозы для глюкозного сиропа начинается с очистки примесей от поставленного кукурузного зерна. Очистку зерна от примесей проводят в воздушном сепараторе. Для удаления белков и солей зерно вымачивают в окиси серы, где так же происходит набухание зерна. Следующим этапом размягченные и вымоченные зерна измельчают до суспензии. В состав полученной суспензии содержатся крахмал, клейковина и волокна с ростками. Ростки отделяют в центрифуге и отправляют на производство масла. Волокна удаляют на повторном просеивании, а клейковина в центрифуге. В центрифуге молоко начинает загустевать, и очищенная крахмальная суспензия направляется в осахариватель непрерывного действия [15], [27].

К кукурузному молоку под давлением добавляется кислота, в процессе чего получают разнообразные олигосахариды (рисунок 3) [16].



Рисунок 3 – Функциональная схема производства глюкозы для глюкозного сиропа

В пищевой промышленности используют кислотно – ферментативную технологию. Первым этапом служит частичный гидролиз крахмального молока кислотой, после чего процесс завершают ферментом.

«При использовании многоэтапной ферментативной технологии крахмальное зерно вначале проходит клейстеризацию, а затем полимерная структура крахмала распадается под действием  $\alpha$ -амилазы. С помощью

различных технологий можно производить многочисленные виды сиропов, обладающих различной вязкостью, степенью сладости, гигроскопичностью и сбраживаемостью» [16].

### 1.3.2 Функциональные схемы производства глюкозы для фармацевтического производства

Для фармацевтической промышленности глюкозу производят в ангидридной форме (рисунок 4) [32].



Рисунок 4 – Функциональная схема производства ангидридной формы глюкозы

При производстве глюкозы в ангидридной форме очищенный сироп глюкозы, полученный в результате ферментативного гидролиза поступает в сборник перед вакуум – фильтром. В количестве 20 – 30 % объема аппарата сироп пропускают через вакуумный фильтр и сгущают. В густой сироп вводят кристаллы гидратной глюкозы (5 – 10 грамм). Сироп распадается на мелкие кристаллы и начинает расти вместе с ангидратной глюкозой в течении 15 минут. Процесс ведут примерно 6 – 7 часов при температуре 65 – 70 °С. После роста кристаллы глюкозы выгружают в утфелераспределитель, а после центрифугируют 5 – 6 минут. Глюкозу высушивают до 0,5 % влажности и упаковывают.

Продукт имеет высокую степень чистоты по содержанию примесей и микробов, предназначен для получения инъекционных растворов [32], [34].

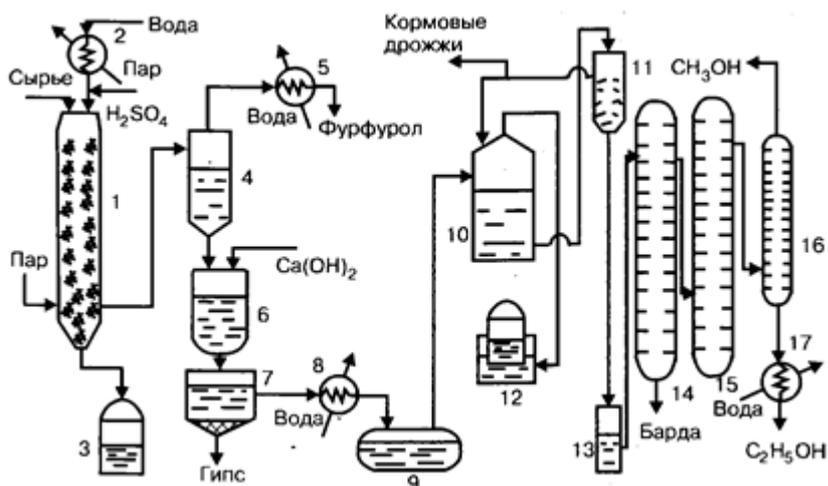
### **1.3.3 Технологическая схема производства глюкозы для химического производства**

Производство этилового спирта распространенный способ в Российской Федерации. В качестве сырья для процесса используют отходы лесной промышленности хвойных пород. Хвойные породы деревьев имеют высокое содержание гексозанов.

В химической технологии процесс производства этилового спирта из гексозанов представляет собой полунепрерывный перкуляционный процесс. Основой процесса служит непрерывная фильтрация кислоты через периодически загружаемое сырье в ректор и с непрерывным отбором проб гидролизатов [17].

Сырье загружается в реактор 1. Реактор представляет собой стальной цилиндр. Через оросительное устройство подается нагретая серная кислота 180-190°C с концентрацией 0,5 % масс. Вода, предназначенная для разбавления кислоты, нагревается в подогревателе 2. В реактор подается пар под давлением 100 – 200 кПа. Из нижней части колонны выводится полученный гидролизат через фильтрующее устройство по медным трубам. Гидролизат поступает в испаритель 4. Вследствие снижения давления гидролизат вскипает и пары, содержащие фурфурол, поступают в конденсатор 5. После выгрузки из ректора гидролизата, оставшийся лигнин в реакторе продавливается в сборник 3. После отделения фурфурола от гидролизата, гидролизат поступает в нейтрализатор 6, где гидроксидом кальция нейтрализуется серная кислота. После нейтрализации гидролизат поступает в отстойник гипса 7, далее в холодильник 8 для охлаждения до 30 °С, откуда через сборник 9 отправляется на брожение в бродильный чан 10. После сбраживания бражка подается сепаратор 11. Часть дрожжей выводятся из системы, а часть отправляется на повторное брожение в бродильный чан 10. Выделившийся оксид углерода собирается в газгольдере 12. Через сборник 13 бражка поступает в систему ректификации состоящую из трех колон. В

колонне 14 от бражки отделяют барду и жидкость с содержанием этанола 15-20 % масс. поступает в спиртовую колонну 15, а после в метанольную колонну 16. В колонне 16 этанол концентрируется и освобождается от метанола. Схема производства этанола из глюкозы представлена на рисунке 5 [17].



1 – гидролиз – аппарат, 2 – подогреватель воды, 3 – сборник лигнина, 4 – испаритель гидролизата, 5 – конденсатор, 6 – нейтрализатор, 7 – отстойник шлама, 8 – холодильник, 9 – сборник гидролизата, 10 – бродильный чан, 11 – сепаратор дрожжей, 12 – газгольдер оксида углерода, 13 – сборник бражки, 14 – бражная колонна, 15 – спиртовая колонна, 16 – метанольная колонна, 17 – конденсатор этанола

Рисунок 5 – Технологическая схема производства этанола

Таким образом из 1 тонны сухой древесины получают 90 – 100 литров этанола.

### 1.3.4 Механизм процесса гидролиза

Гидролиз – это процесс деструкции вещества под действием воды.

Состав древесной массы представляют трудно гидролизуемые соединения: гемицеллюлоза и лигнин. Целлюлозу древесины можно отнести и к трудно и к легкогидролизуемым полисахаридам. При их гидролизе разрываются гликозидные связи и на их место присоединяется молекула воды.

Пример реакции полного гидролиза целлюлозы представлен ниже:



Гидролиз протекает через получение промежуточных продуктов и с уменьшением степени полимеризации. Гидролиз биополимеров древесной массы может протекать в гетерогенной и гомогенной средах. В гетерогенной среде процесс протекает в присутствии разбавленных кислот, в гомогенной – в присутствии концентрированных.

При умеренных температурах процесс протекает очень медленно. Скорость реакции можно увеличить повышением температуры.

Первым этапом в процессе гидролиза является разрушение волокон целлюлозы – получение гидроцеллюлозы. Этот процесс протекает быстро. Следующий этап – превращение гидроцеллюлозы в полисахарид, протекает медленно.

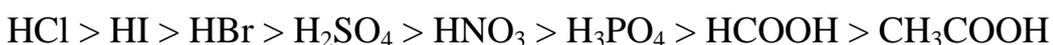
«Параллельно процессу гидролиза полисахаридов, происходит разрушение моносахаридов. Продуктами гидролиза моносахаридов являются оксиметилфурфурол, фурфурол, муравьиная и леволиновая кислота, гуминовые вещества» [11].

### **1.3.5 Катализаторы, применяемые в производстве глюкозы**

Для производства глюкозы применяют катализаторы: щелочные, кислотные и ферментативные.

Процесс щелочного гидролиза происходит в присутствии сильных оснований и высоких температурах до 200 °С.

Кислотный гидролиз осуществляется в присутствии минеральных кислот. Чаще всего используют серную, соляную, уксусную и азотную кислоты. По каталитической активности кислоты можно расположить в следующий ряд:



В ферментативном гидролизе самым рентабельным является иммобилизованная глюкозоизомераза – D – ксилоза кетол – изомераза. Она последовательно гидролизует гликозидные связи, отщепляя с

нередуцирующих концов молекул крахмала, декстринов, олигосахаридов остатки глюкозы, являющейся конечным продуктом гидролиза [31].

#### 1.4 Патентный поиск

Таблица 1 - Патентный поиск

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа, классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), номер заявки, дата приоритета, дата выдачи	Название изобретения Цель и сущность изобретения
1	2	3	4
«Способ гидролиза растительного сырья»[18].	РФ, Патент № 310933 МПК: С13К 1/02	Автор: Басин Д.М. Публикация: 1971.08.09 Подача: 1970.03.19	«Способ гидролиза растительного сырья путем обработки его раствором серной кислоты при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью улучшения и интенсификации процесса, гидролиз ведут в присутствии бисульфита натрия»[18].
«Способ гидролиза растительного сырья»[19].	РФ, Патент № 1521778 МПК: С13К 1/02	Автор: Голивец Г.В. Публикация: 1989.11.15 Подача: 1987.02.17	«Изобретение относится к гидролизной промышленности. Целью изобретения является повышение выхода и качества гидролизата. Способ заключается в обработке растительного сырья раствором серной кислоты в присутствии морской соли, легко диссоциирующей в водных растворах при повышенной температуре» [19].
«Способ гидролиза полисахаро содержащего растительного сырья»[20].	РФ, Патент № 1520130 МПК: С13К 1/02	Автор: Гельфанд Е.Д. Публикация: 1989.11.07 Подача: 1987.11.19	«Цель изобретения - повышение выхода сахаров. В предложенном способе обработку растительного сырья кислотой проводят в присутствии окисленной и восстановленной форм металла, например, церия или железа, при этом концентрация окисленной формы металла составляет 0,001-0,1 моль/л, а соотношение окисленной и

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
«Способ непрерывного гидролиза растительного сырья»[21].	РФ, Патент № 305193 МПК: C13K 1/02	Автор: Беленький С.И. Публикация: 1971.06.04 Подача:1968.03.18	восстановленной форм 1:10-1:1000»[20]. «Известен способ непрерывного гидролиза растительных тканей в присутствии серной кислоты при повышенных температурах, осуществляемый в одном изолированном аппарате. Выход целевого продукта в известном способе невелик и, кроме того, целевой продукт сильно загрязнен фурфуролом. Предлагаемый способ отличается от известного тем, что процесс гидролиза осуществляют зонально, что позволяет увеличить выход целевого продукта и значительно уменьшить в нем содержание фурфурола»[21].
«Способ увеличения поверхности контакта при гидролизе древесины» [22].	РФ, Патент № 77520 МПК: C13K 1/02	Автор: Агеев Л.М. Публикация: 1949.01.01 Подача: 1949.06.20	«Согласно изобретению, предлагается способ увеличения поверхности контакта древесины и кислоты при гидролизе древесины путем предварительного прогрева щепы при 180 и выше под давлением с последующим самоиспарением влаги при внезапном понижении давления. Преимущество этого способа заключается в том, что при увеличении поверхности соприкосновения гидролизуемого материала с гидролизующим агентом создается возможность проводить гидролиз при более мягких условиях с большим выходом гидролизного сахара»[22].
«Способ непрерывного	РФ, Патент № 382597 МПК: C13K 1/02	Автор: Беляевский И.А. Публикация:1973.05.23	«Цель изобретения - улучшение процесса гидролиза, а именно увеличение скорости выдачи

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>гидролиза растительно го сырья»[23].</p>		<p>Подача: 1971.04.19</p>	<p>гидролизата и смягчение условий процесса гидролиза в зоне фильтрации. Для этого в зону гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов дополнительно подают гидролизующую жидкость с концентрацией 0,3-0, и температурой 130-160°С с дополнительным отбором гидролизата из зоны гидролиза трудногидролизуемых полисахаридов»[23].</p>
<p>«Способ гидролиза растительно го сырья»[24].</p>	<p>РФ, Патент № 77520 МПК: C13K 1/02</p>	<p>Автор: Попов В.Г. Публикация: 1985.12.23 Подача: 1981.02.06</p>	<p>«Включает обработку измельченного исходного материала под давлением в присутствии катализаторов, отличающиеся тем, что, с целью повышения степени гидролиза, обработку сырья проводят при давлении 1-2 ат. Во вращающихся электромагнитных полях, создаваемых встречно электромагнитными волнами, генерируемыми с частотой 50-2000 Гц, при напряженности поля 100-10000 Э»[24].</p>
<p>«Способ предвари тельного гидролиза древесины перед сульфатной варкой целлюлозы» [25].</p>	<p>РФ, Патент № 319247 МПК: D21C 1/02</p>	<p>Автор: Карпова Е.В. Публикация: 1972.11.03 Подача: 1967.09.25</p>	<p>«Изобретение относится к способам предварительной обработки древесины перед варкой целлюлозы. С целью улучшения процесса, увеличения однородности и глубины предгидролиза, устранения необходимости отбора предгидролизата перед сульфатной варкой предлагается гидролиз вести при гидромодуле от 2 до 2,8 и непрерывной циркуляции предгидролизата. Новый способ не требует отбора гидролизата, так как для предгидролиза дается столь небольшое количество воды</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
			, при котором в котле остается достаточно свободного места»[25].
«Способ гидролиза целлюлозы серной кислотой»[26].	РФ, Патент № 94631 МПК: C13K 1/02	Автор: Антыков А.П. Публикация: 1952.01.01 Подача: 1951.01.05	«В предлагаемом способе процесс окисления, осуществляют посредством барботажа воздуха через нагретый до 100 щелочной раствор (концентрации около 0,1) с погруженной в него целлюлозой, что значительно упрощает процесс окисления и повышает выход продукта. Для осуществления способа в слабый щелочной раствор, концентрации около 0,1 погружается целлюлоза в виде беленого картона, обрезков бумаги и др. и при перемешивании в течение 15-20 мин. подогревается острым паром до температуры 100. Затем при этой же температуре целлюлоза подвергается окислению путем барботажа воздуха через щелочной раствор в течение 2 час. После этого окисленная целлюлоза гидролизуется 60-65%-ной серной кислотой при температуре 100°С. Кислота подается с таким расчетом, чтобы масса содержала 22-24% серной кислоты. Полученный продукт охлаждается до температуры 75-80 и фильтруются на фильтре» [26].

Изучив литературные источники и осуществив патентный поиск (таблица 1), можно сделать вывод, что в основном гидролиз древесной массы происходит в присутствии катализаторов: кислотных, щелочных и ферментных. В химической промышленности зачастую применяют жесткие

условия: концентрированные кислоты и высокие температуры до 200 °С. Известны исследования, где процесс гидролиза древесной массы происходит в мягких условиях: с применением мало концентрированных минеральных кислот при умеренных температурах (80 °С). Однако, механизм мягкого гидролиза мало описан в литературных источниках. А понимая его, изучив кинетику, можно им управлять, получая нужные продукты. Кроме того, сильно концентрированные кислоты, являющиеся агрессивными реагентами, требуют аппаратуры, не поддающейся коррозии, то есть дополнительных капиталовложений.

В своей дальнейшей работе мы исследовали кинетические данные реакций кислотного гидролиза древесной массы хвойной породы в зависимости от двух катализаторов: соляной и ортофосфорной кислот, концентрацией 2 Н и предложили функциональную схему кислотного гидролиза с расчетами материального и теплового балансов.

## **2 Экспериментальная часть**

### **2.1 Обоснование выбора направления эксперимента**

На основании проведенного литературного обзора и патентного поиска было показано, что основным промышленным способом получения мономеров из древесной массы является высокотемпературный гидролиз в присутствии концентрированных соляной и серной кислот (20-30 % масс.). Известны способы низкотемпературного гидролиза древесины разбавленными соляной и серной кислотами (0,3-1 % масс.), но работ, посвященных изучению физико-химических основ этого процесса, очень мало. Очевидно, что результаты таких исследований необходимы для увеличения конверсии древесины, эффективного использования катализаторов, получения ценных продуктов для различных отраслей промышленности и энергосбережения процесса гидролиза.

В настоящей работе для гидролиза древесной массы хвойных пород в качестве катализаторов мы использовали соляную и фосфорные кислоты, концентрациями 2 н. Применение фосфорной кислоты обусловлено тем, что фосфаты являются компонентами сред, используемых в микробиологической и фармацевтической промышленности.

Процесс вели при температуре 100°C.

### **2.2 Характеристика сырья и готового продукта**

Характеристика сырья и готового продукта представлена в таблицах 2-5.

Таблица 2 – Характеристика целлюлозы

Наименование	Описание
Молекулярная масса звена	162,14 г/моль
Плотность	1,5 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления	467°С
Температура горения	275°С
Температура самовоспламенения	420°С

Таблица 3 – Характеристика соляной кислоты

Наименование	Описание
Молекулярная масса звена	36,46 г/моль
Плотность	1,19 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления	-30°С
Температура кипения	48°С
Энтальпия образования	-605,22 кДж/моль

Таблица 4 – Характеристика фосфорной кислоты

Наименование	Описание
Молекулярная масса звена	97,97 г/моль
Плотность	1,685 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления	42,35°С
Температура кипения	158°С

Таблица 5 – Характеристика глюкозы

Наименование	Описание
Молекулярная масса звена	180,16 г/моль
Плотность	1,562 г/см <sup>3</sup>
Температура плавления ( $\alpha$ -D-глюкоза)	146°С
Температура плавления ( $\beta$ -D-глюкоза)	148-150°С

## 2.3 Методы определения сырья и готового продукта

### 2.3.1 Хроматографические методы

Для идентификации природного полимера глюкозы используется несколько видов хроматографического анализа: аффинная, газожидкостная, высокоэффективная жидкостная, тонкослойная хроматография и гель-фильтрация.

Аффинная хроматография является распространенным методом для идентификации углеводов с использованием носителя лиганда. Носитель ковалентно присоединяется к нерастворимой матрице и удерживается на ней, тем самым отдаляясь от других компонентов вещества, которые быстро проходят через колонну. Присоединение лигандов зависит от сродства к молекулам с определенной стереохимией. Полисахариды в своем составе содержат такие группировки, с которыми может взаимодействовать носитель.

Связанные с носителем соединения далее можно десорбировать путем элюирования колонки раствором низкомолекулярного углевода, содержащего группировку, специфически связывающуюся с лигандом [12],[38].

Моносахариды являются тяжелыми веществами, что ограничивает радиус их исследования методом хроматографии. Такое ограничение распространяется на газожидкостную хроматографию. Применяя данный метод идентификации моносахаридов учитывается важный фактор, использование только летучие и устойчивые в условиях разделения соединений. Для этого моносахариды подвергают термической дегидратации, для получения их летучих производных [6].

Более упрощенный метод исследования моносахаридов и их количественный состав является высокоэффективная жидкостная хроматография или жидкостная хроматография под высоким давлением. Принцип ее действия основан на передвижении проб анализируемого вещества через сорбент, который равномерно распределен в

хроматографической колонке (стальная трубка диаметром 2-5 мм и длиной от 50 до 250 мм) совместно с подвижной фазой (элюент) под давлением. Такой вид хроматографии не требует предварительной подготовки проб и затраты на реактивы в отличие от газожидкостной хроматографии [4].

Тонкослойная хроматография является ведущим методом определения веществ за счет своей доступности и легкости в использовании. Но в отличие от высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии главным недостатком является низкая чувствительность к анализируемым веществам, это ограничивает спектр исследуемых соединений. Стандартной методикой исследования веществ является:

- подготовка исследуемого вещества;
- нанесение на тонкий слой сорбента исследуемого вещества;
- разделение компонентов пробы за счет подвижной фазы;
- обнаружение зон на слое сорбента при помощи идентификаторов;
- количественная оценка полученных результатов.

Одним из главных факторов правильного разделения смеси является неподвижная фаза – элюент. Подложкой служит алюминиевая фольга, стекло или полимерные пленки. Следующий слой, нанесённый на подложку, является связывающим с сорбентом. В роли такого слоя может выступать гипс, крахмал, силикаты щелочных металлов и др. После связывающего слоя наносится сам сорбент. Для каждого вещества применяется свой тип сорбента исходя из растворимости исследуемого вещества, количества и характера функциональных групп. Так, например, силикагель применяется для веществ различной полярности. Оксид алюминия используется для разделения ароматических углеводородов, хлоруглеводородов, алкалоидов и стероидов.

Эффективность разделения веществ зависит от таких параметров, как размер пор и диаметр частиц сорбента. В частности, используются размеры частиц от 5 – 20 мкм [30], [39].

Подвижная фаза, как вторая составляющая процесса разделения веществ представляет собой от двух чистых и осушенных смеси растворителей. Выбор растворителя зависит от его элюирующей способности, протонодонорных и протоноакцепторных свойств.

После разделения исследуемого вещества, хроматограмма помещается в денситометр, где аппарат производит сканирование ее в видимом УФ-свете. Денситометр позволяет точно определить результат с помощью поглощения света веществом на хроматограмме в режиме пропускания, отражения, тушения и флуоресценции ее [6], [14].

### **2.3.2 Титриметрические методы**

В химической технологии для исследования веществ и их идентификации используют различные методики, основанные на сравнении исследуемого соединения со стандартным образцом. Титриметрический метод исследования не относится к методам сравнения. Анализ основан на точном измерении объема титранта, затраченного на реакцию с исследуемым веществом.

Титриметрический метод используется для определения содержания инвертированного сахара (глюкозы и фруктозы) в меде. Для этого феррицианидным методом в щелочном растворе железосинеродистого калия (красная кровяная соль) окисляют сахара. В ходе реакции глюкоза окисляется до глюконовой кислоты, а красная кровяная соль восстанавливается до гексациано-(II) феррата [9].

В фармацевтики используют также метод определения глюкозы с помощью окислительно – восстановительной реакции йода. Для этого берут навеску глюкозы вместе с аскорбиновой кислотой 0,26 грамм и растворяют в 5 мл дистиллированной воды. Аскорбиновая кислота обладает восстановительными свойствами, которая окисляется в нейтральной кислоте или щелочной среде. Глюкоза окисляется только в щелочной среде. Навеску титруют раствором 0,1 М йода до устойчивого желтого окрашивания. После

чего оттитрованную жидкость доводят до 50 мл водой. Отбирают 10 мл разбавленного раствора добавляют к нему 10 мл 0,1 М и 1 мл гидроксида натрия. Отстаивают 10 минут, подкисляют раствор 5 мл разбавленной серной кислоты и продолжают титрование раствором тиосульфата натрия (индикатор – крахмал). Параллельно проводят контрольный опыт и рассчитывают содержание компонентов [7].

### 2.3.3 Оптические методы

К оптическим методам исследования веществ в твердом и жидком агрегатных состояниях относится метод спектрофотометрии. Данный метод исследования веществ является физико – химическим методом и основан на изучении спектров поглощений в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасных излучениях. С помощью спектрофотометрии возможно идентифицировать вещества и определить их концентрацию. Для этого строится градуированный график по стандартным образцам исследуемого вещества, где на осях откладываются концентрации стандартных образцов исследуемого вещества и оптическая плотность [13], [29].

Принцип работы спектрометрии заключен в анализе спектрального состава исследуемых веществ с помощью прошедшего или отраженного через них электромагнитного излучения в оптическом диапазоне по их способности поглощать или отражать различные длины волн. Эффективность такого метода заключается в том, что по природе все вещества разные и способность их поглощать свет при разных длинах волн так же разная.

Для исследования различных сахаридов на спектрофотометре применяется метод с антроновым реактивом. Антрон является специфичным реактивом на углеводы и в случае положительной реакции дает зеленую окраску. При воздействии концентрированной серной кислоты на углеводы образуются фурфурол, метилфурфурол или оксиметилфурфурол, которые, конденсируясь с антроном, дают окрашивание. Так же с его помощью можно

определить сахара масса в пробе которых начинается с 20 и заканчивается 200 мкг [13], [35], [37].

Первым делом для измерения оптической плотности глюкозы готовится антроновый реактив с концентрацией 0,2 % масс. Навеску антрона в количестве 0,2 грамм растворяют в 100 мл концентрированной серной кислоты или смеси концентрированной серной кислоты с водой в соотношении 19:1. Свежо приготовленный раствор выдерживают в темном месте не менее 4 часов и хранят не более 7 суток. Параллельно готовится раствор глюкозы. По истечению 4 часов раствор глюкозы в количестве 2 мл охлаждается до 0 °С. К охлаждающейся глюкозе медленно и равномерно приливается антроновый реактив в количестве 6 мл. После охлаждения смесь соединений отправляется в водяную баню при температуре 90 °С на 7 мин. Раствор глюкозы измеряется относительно холостой пробы для приготовления, которой антроновый реактив в количестве 6 мл приливается к дистиллированной воде в количестве 3 мл при температуре 0 °С. И так же нагревается на водяной бане, как и раствор глюкозы.

По истечению заданного времени растворы охлаждаются и измеряются на спектрофотометре при длине волны 424 нм [33].

### **2.3.4 Электрохимические методы**

Для изучения углеводного состава и химического строения веществ в промышленности применяют различные трудоемкие методы исследования. Трудность анализов заключается в сложности пробоподготовки. Однако высоко эффективная жидкостная хроматография и капиллярный электрофорез являются исключениями в области исследования [10].

Капиллярный электрофорез относится к методу разделения сложных смесей, который так же анализирует ионные и нейтральные компоненты. В основе капиллярного электрофореза лежат электромиграция заряженных частиц и электроосмос. Эти явления возникают в растворах при помещении их в электрическое поле, преимущественно, высокого напряжения. Если раствор

находится в тонком капилляре, например, в кварцевом, то электрическое поле, наложенное вдоль капилляра, вызывает в нем движение заряженных частиц и пассивный поток жидкости, в результате чего проба разделяется на индивидуальные компоненты, так как параметры электромиграции специфичны для каждого сорта заряженных частиц.

Для детектирования таких веществ, как моносахариды создается трудность в том, что в молекулах отсутствуют функциональные группы. И поэтому применение капиллярного электрофореза возможно в условиях сильнощелочного значения рН или при предварительной дериватизации.

«Считается, что для определения моно- и дисахаридов наиболее предпочтительно использование косвенного УФ-детектирования в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии и лигандообменного электрофореза, позволяющее достичь требуемых пределов обнаружения при минимальных затратах на сам ход анализа. Непрямое детектирование углеводов в режиме зонного электрофореза было возможно при использовании электролита с высоким значением рН, содержащего сильно поглощающие в УФ-диапазоне или флюоресцирующие анионы: сорбат, триптофан, п-нитрофенол, 1-нафтилацетат. В условиях использования высокощелочного ведущего электролита углеводы приобретают отрицательный заряд, поэтому для анализа используют отрицательное напряжение 25 кВ» [36].

### 3 Расчетная часть

#### 3.1 Методическая часть

##### 3.1.1 Реагенты, оборудование и объекты исследования

Оборудование:

- установка для кислотного гидролиза;
- спектрофотометр «Unico 1201»;
- аналитические весы;
- сушильный шкаф;
- хроматографический шприц Agilent 1220;
- пластинки для ТСХ УФ 254
- системы для тонкослойной хроматографии с денситометром «ДенСкан»;
- водяная баня «LOIP LB – 161».

Реагенты: соляная кислота, ортофосфорная кислота, гидроксид натрия.

Объекты исследования: древесная масса хвойных растений.

##### 3.1.2 Статистическая обработка результатов

Для всех исследований отбирали по три представительные пробы для каждого вида анализа.

Результаты экспериментов обрабатывали с помощью программы Microsoft Excel 2010.

Оценку наличия промахов считали по формуле (1):

$$Q = \frac{|x_{\text{сомн}} - x_{\text{ближ}}|}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}} \quad (1)$$

где  $x_{\text{сомн}}$  – сомнительное значение;

$x_{\text{ближ}}$  – значение ближайшее к сомнительному;

$(x_{\text{max}} - x_{\text{min}})$  – размах выборки.

Значения всех величин рассчитывали, как средние значения и их стандартные ошибки. Стандартные отклонения считали по формуле (2):

$$S = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}} \quad (2)$$

где  $\bar{x}$  – среднее значение;

$x_i$  –  $i$ -тая величина;

$n$  – количество измерений.

Относительное стандартное отклонение рассчитывали по формуле (3):

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \quad (3)$$

Доверительный интервал оценивали с помощью формулы (4):

$$\delta = \frac{t_{0,95} \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

где  $t_{0,95}$  – критерий Стьюдента ( $P < 0,05$ ).

### **3.1.3 Определение потери в массе при высушивании сырья**

Точную навеску 5,0204 г вещества помещали в предварительно высушенный и взвешенный бюкс, сушили до постоянной массы при температуре 75°C. Рассчитывали потерю в массе при высушивании сырья по формуле (5):

$$\omega = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1 - m} \quad (5)$$

где  $m$  – масса высушенного бюкса, г;

$m_1$  – масса бюкса с сырой навеской, г;

$m_2$  – масса бюкса с сухой навеской, г.

### 3.2 Получение гидролизатов

Кинетическое исследование реакции кислотного гидролиза природных полимеров изучали на примере древесной массы хвойных растений с применением соляной и фосфорной кислот в качестве катализаторов (концентрации 2 н).

Процесс гидролиза изучали в интервале времени 1 – 4 ч от установления температуры 100°C при постоянном перемешивании. Для определения моносахаридного состава водорастворимых полисахаридов проводили отбор гидролизата через каждый час.

Таким образом, было получено 8 проб в трех повторностях.

#### 3.2.1 Качественный анализ

Глюкоза – это моносахарид, органическое соединение, молекула которого представляет собой альдогексозу.

В основе ее функционального анализа лежат реакции:

– с метиленовой синькой с образованием монокарбоновой кислоты (рисунок 6) [32].

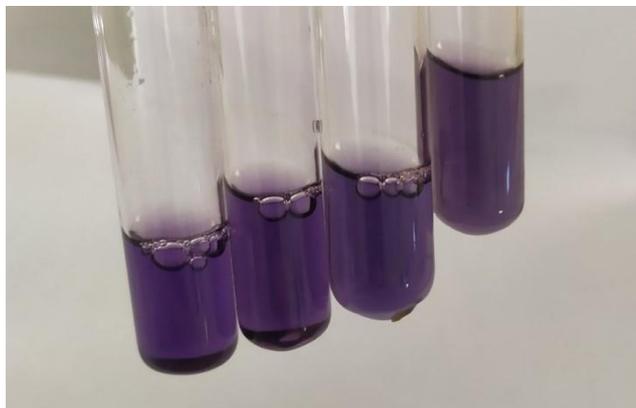


Рисунок 6 – Фото реакции взаимодействия глюкозы с метиленовой синькой

– с гидроксидом меди (II) с образованием комплексного соединения ярко-синего цвета (рисунок 7) [32].

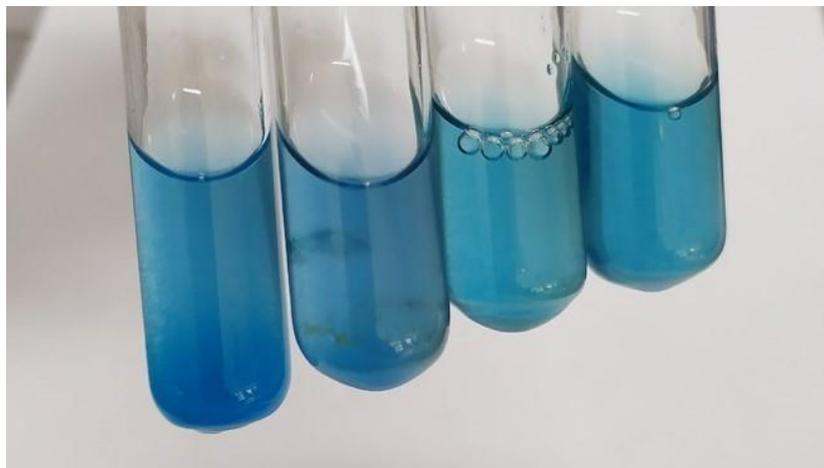


Рисунок 7 – Фото реакции взаимодействия глюкозы с гидроксидом меди (II)

Исходя из проведенных экспериментов сделали вывод о возможном присутствии глюкозы в гидролизатах.

### **3.2.2. Количественный анализ**

#### **3.2.2.1 Количественный анализ глюкозы методом хроматографии в тонком слое с денситометрическим детектированием**

На стартовые линии пластин ТСХ-254 наносили по 5 мкл гидролизатов и градуировочные растворы стандартного образца глюкозы. Пластины элюировали в системе растворителей: этилацетат – метанол – вода (3:4:2), высушивали и проявляли при 103°С в течение 3 минут. На пластинах наблюдали зоны с  $R_f$ , соответствующих зонам с  $R_f$  раствора стандартного образца глюкозы.

Результаты исследования методом ТСХ с денситометрическим детектированием занесены в таблицу 6.

Таблица 6 – Влияние продолжительности кислотного гидролиза и катализатора на концентрацию целевого мономера (глюкозы)

Время гидролиза, ч	Концентрация глюкозы в гидролизате, мг/г	
	2 н HCl	2 н H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
1	2,199 ± 0,062	0,385 ± 0,023
2	3,661 ± 0,041	1,755 ± 0,057
3	4,288 ± 0,072	2,612 ± 0,087
4	4,461 ± 0,019	2,900 ± 0,006

Изображения полученных хроматограмм вносили в компьютер при помощи сканера, определяли концентрацию глюкозы в гидролизатах при помощи программного обеспечения «ДенСкан-04».

### 3.2.2.2 Количественный анализ углеводов методом спектрофотометрии

Общее содержание углеводов в солянокислых гидролизатах определяли в пересчете на глюкозу СФМ методом с антроновым реактивом. Образцы исследовали при оптимальных условиях: длина волны составила 424 нм.

Градуировочный график строили по результатам измерений оптической плотности серии стандартных растворов глюкозы. Для этого использовали реакцию углеводов с концентрированной кислотой, в результате которой образуется оксиметилфурфурол. Последний, конденсируясь с антроном, превращается в комплекс сине-зеленого цвета. Через 15 минут после проведения реакции измеряли оптическую плотность и по полученным данным строили градуировочный график (рисунок 8).

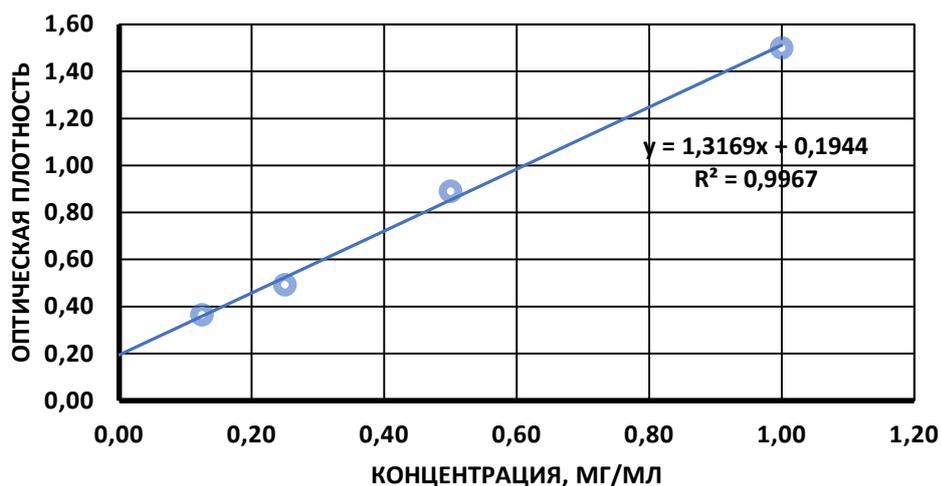


Рисунок 8 – Градуировочная зависимость оптической плотности от концентрации глюкозы

По градуировочному графику определяли концентрации углеводов в гидролизатах. Результаты анализа представлены на рисунке 9.

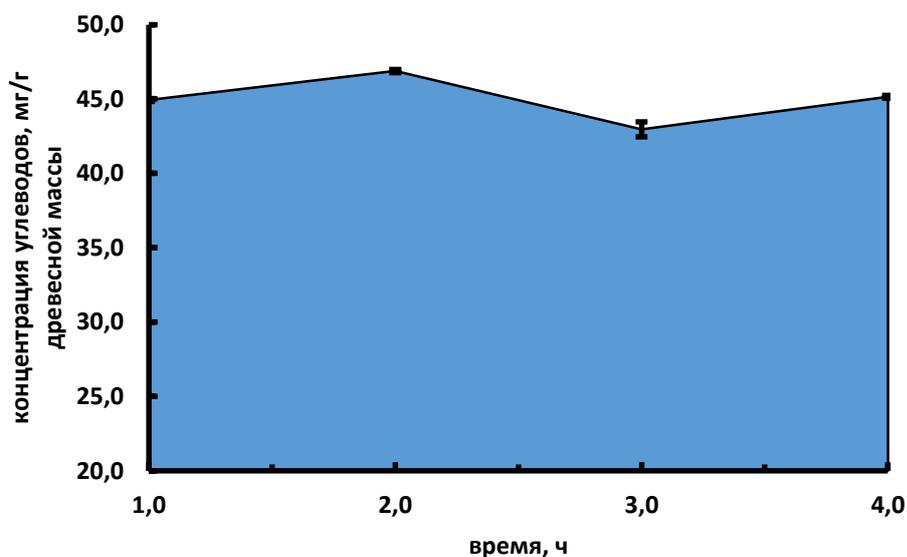


Рисунок 9 – Влияние продолжительности гидролиза древесной массы на содержание углеводов в гидролизатах.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что в течении всего процесса концентрация углеводов варьировалась от 42 до 47 мг/г древесной массы.

### 3.3 Обсуждение результатов

В результате проведенных исследований, качественный и количественный анализы кислотного гидролиза древесной массы установили содержание в них полимерных и мономерных соединений углеводов. Динамика концентрации целевого мономера - глюкозы показала, что оптимальное время процесса в присутствии солянокислого и фосфорнокислого катализаторов составляет 2,5 – 3,5 ч. Увеличение времени гидролиза не оказывает заметного влияния на выход целевого продукта (рисунок 10). Кроме того, установлено, что концентрация целевого мономера в случае солянокислого гидролиза выше, чем фосфорнокислого.

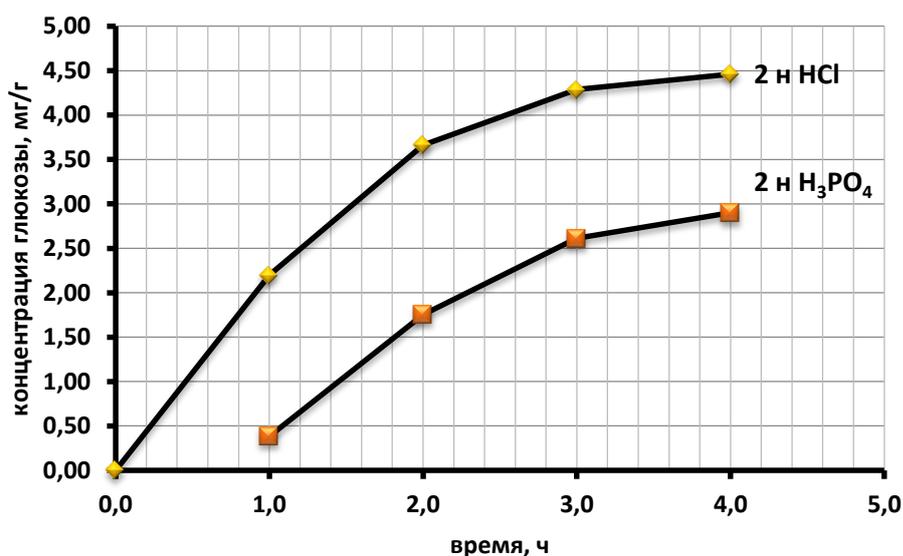


Рисунок 10 – Влияние продолжительности гидролиза растительных полимеров на содержание целевого мономера в присутствии катализаторов

Константы скоростей образования глюкозы в присутствии 2 н HCl и 2 н H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> определяли, как значение тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах  $\ln[m_{\infty}/(m_{\infty}-m_t)] - t$  (рисунок – 11).

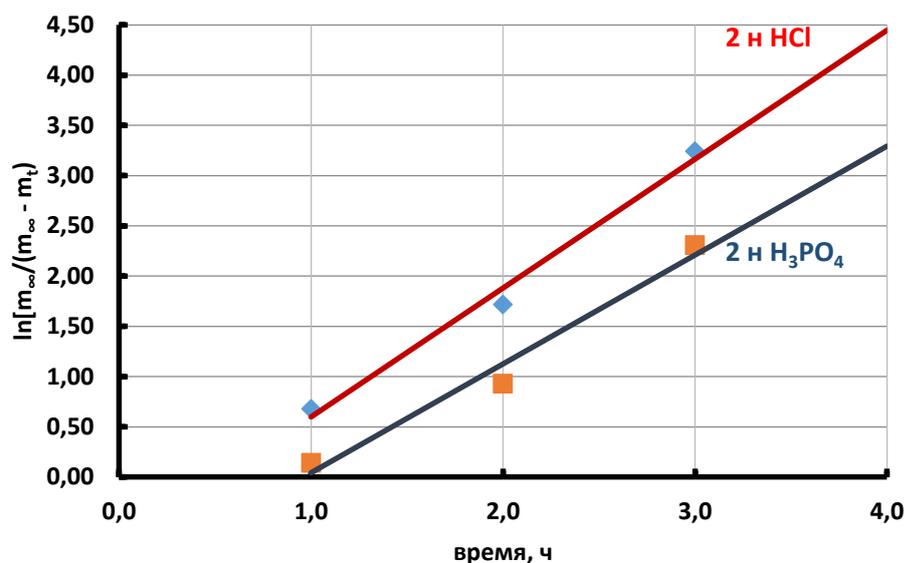


Рисунок 11 – График зависимости логарифма относительной массы от времени (полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых каталитического гидролиза)

Установлено, что значение константы скорости солянокислого гидролиза больше константы скорости фосфорнокислого гидролиза (таблица 7).

Таблица 7 – Константы скоростей реакций гидролиза целевого мономера (глюкозы) в зависимости от катализатора

Значение константы скорости, $k \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	
2 н HCl	2 н H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
$0,006 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$

В результате поставленных экспериментов наблюдали максимумы накопления целевого мономера через 2 ч и 3 ч, причем большую его концентрацию отмечали при проведении солянокислого гидролиза, чем при проведении фосфорнокислого гидролиза. А максимальное накопление углеводов происходит через 2 часа после начала гидролиза.

Таким образом можно сделать вывод, что кислотный гидролиз природных полимеров при температуре 100°C экономически выгоднее вести в

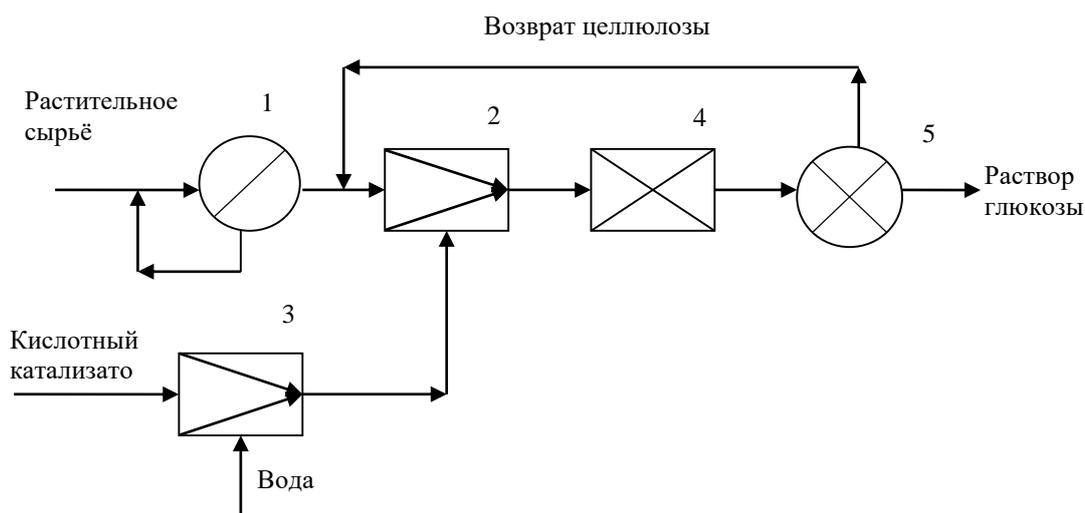
течение 2 часов с применением солянокислого катализатора. Дальнейшее течение процесса, вероятнее всего, переходит из кинетической в диффузионную область.

### 3.4 Технологические расчеты

#### 3.4.1 Технологическая схема производства глюкозы

Производство глюкозы из растительного сырья начинается с подготовки продуктов. Древесные опилки подвергаются измельчению в измельчителе 1. Параллельно этому процессу в смесителе 3 происходит подготовка жидкой фазы. Катализатором в процессе выступает соляная кислота (2н). Древесные опилки и жидкая фаза встречаются в смесителе 2, где после отправляются в реактор 4. Температура в реакторе поддерживается постоянная 100 °С в течении 2 часов реакции.

Полученная масса остывает в сепараторе 5, где так же происходит разделение на готовый полученный продукт и непрореагировавшие древесные опилки.



1 – измельчитель, 2,3 – смеситель, 4 – реактор, 5 – сепаратор

Рисунок 12 – Операторная схема производства глюкозы из древесных опилок

Полученный готовый продукт дальше поступит на очистку и нейтрализацию.

### 3.4.2 Материальный баланс

Выражение для материального баланса (формула 6):

$$\sum G_{\text{прих}} = \sum G_{\text{расх}} + \sum G_{\text{пот}} \quad (6)$$

где  $\sum G_{\text{прих}}$  - мольный поток, приходящий в реактор;

$\sum G_{\text{расх}}$  - мольный поток, уходящий из реактора;

$\sum G_{\text{пот}}$  - потери принимаем 0,02 %

Основная реакция:

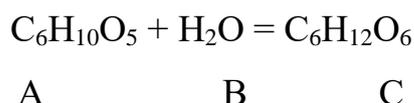


Таблица 8 - Данные материального баланса для 1 загрузки

Массовое соотношение исходных реагентов, А:В	Производительность по глюкозе, кг	Степень превращения воды, Х <sub>в</sub> , %	Степень превращения целлюлозы, Х <sub>а</sub> , %	Состав исходного реагента, А % масс.	Состав исходного реагента, В % масс.
1:60	1000	0,14	8,7	52	100

Материальный баланс составляется по данным из таблицы 8.

Рассчитаем количество подаваемой глюкозы по формуле (7):

$$G_{n1} = \frac{G_{m1}}{M_c} \quad (7)$$

$$G_{m1} = 1 \text{ тонна} = 1000 \text{ кг}$$

Результаты расчета по формуле (7):

$$G_{n1} = \frac{1000}{180,156} = 5,55 \text{ кмоль}$$

$$G_{n1} = G_{n2} = 5,55 \text{ кмоль}$$

Количество целлюлозы на входе (формула 8):

$$\frac{G_{n2}}{Xa} = \frac{G_{n2.2}}{100} \quad (8)$$

где  $Xa$  - степень превращения глюкозы;

100 – максимальный выход глюкозы.

Результаты расчета по формуле (8):

$$G_{n2.2} = \frac{5,55 \cdot 100}{8,7} = 63,7931 \text{ кмоль}$$

$$G_{m2.2} = G_{n2.2} \cdot M_a = 63,793 \cdot 162,1406 = 10343,4521 \text{ кг}$$

Количество воды на входе (формула 9):

$$G_{n3} = G_{n2.2} \cdot B \quad (9)$$

Результаты расчета по формуле (9):

$$G_{n3} = 63,7931 \cdot 60 = 3827,5862 \text{ кмоль}$$

$$G_{m3} = 3827,5862 \cdot 18,01528 = 68955,0371 \text{ кг}$$

Количество непрореагировавшей воды (формула 10):

$$G_{m4} = G_{n3} \cdot M_b - G_{n1} \cdot M_b \quad (10)$$

Результаты расчета по формуле (10):

$$G_{m4} = 3827,5862 \cdot 18,01528 - 5,55 \cdot 18,01528 = 68855,0523 \text{ кг}$$

$$G_{n4} = \frac{G_{m4}}{M_b} = \frac{68855,0523}{18,01528} = 3822,64679 \text{ кмоль}$$

Количество непрореагировавшей целлюлозы (формула 11):

$$G_{m5} = G_{n2.2} \cdot M_a - G_{n1} \cdot M_a \quad (11)$$

Результаты расчета по формуле (11):

$$G_{m5} = 63,7931 \cdot 162,1406 - 5,55 \cdot 162,1406 = 9443,5712 \text{ кг}$$

$$G_{n5} = \frac{G_{m5}}{M_a} = \frac{9443,5712}{162,1406} = 58,2431 \text{ кмоль}$$

Результаты расчёта сведём в таблицу 9.

Таблица 9 – Материальный баланс

Приход			Расход		
Вещество	% масс.	Масса, т	Вещество	% масс.	Масса, т
Древесина	10,70	9,54	Древесина	10,70	9,54
Целлюлоза	11,60	10,34	Целлюлоза	10,60	9,44
Вода	77,70	68,95	Вода	77,50	68,85
			Глюкоза	1,20	1,00
Итого	100,00	88,83	Итого	100,00	88,83

Исходя из материального баланса, можно сделать вывод, что для получения 1 тонны готового продукта или 5,55 кмоль, необходимо 19,89 тонн древесной массы и 68,95 тонн воды.

### 3.4.3 Тепловой баланс

Выражение для теплового баланса (формула 12):

$$Q_1 \pm Q_2 \pm Q_3 - Q_4 - Q_5 = 0, \quad (12)$$

где,  $Q_1$ - теплота входящих веществ;

$Q_2$ - тепловой эффект реакции;

$Q_3$ - подводимое/отводимое тепло;

$Q_4$ - теплота выходящих веществ;

$Q_5$ - потери в окружающую среду.

Составим тепловой баланс, используя данные рассчитанного материального баланса (таблица 9), условия введения процесса (таблица 10) и термодинамических свойств веществ (таблица 11).

Таблица 10 – Условия введения процесса

Температура исходных реагентов, К	296
Температура продуктов реакции, К	373
Тепловые потери от прихода тепла, %	2

Таблица 11 - Термодинамические свойства веществ

Вещество	$\Delta H_{298}$ , кДж/кг	$C_p$ , Дж/(моль·К)
Целлюлоза $C_5H_{10}O_5$	-5944,40	243,00
Вода $H_2O$	-15879,44	75,37
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	-7073,88	218,60

Перевод молярной удельной теплоёмкости в массовую считают по формуле (13):

$$c_p = \frac{c_p}{M}, \quad (13)$$

где  $M$  – молярная масса, кг/кмоль;

$c_p$  – теплоемкость, Дж/моль·К;

$$c_p (\text{Целлюлоза}) = 243/162 = 1,5 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К});$$

$$c_p (\text{Вода}) = 75,37/18 = 4,18 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К});$$

$$c_p (\text{Глюкоза}) = 218,6/18 = 1,21 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К}).$$

Тепло, приходящее с потоком исходных веществ при температуре 296 К равно (формула 14):

$$Q_1 = \sum G_{n,i} \cdot C_{p,i} \cdot T_i, \quad (14)$$

Результаты расчета по формуле (14):

$$Q_{A1} = 10343,45 \cdot 1,5 \cdot 296 = 4\,592\,491,8 \text{ кДж}$$

$$Q_{B1} = 68955,03 \cdot 4,18 \cdot 296 = 85\,316\,679,52 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_1 = Q_{A1} + Q_{B1} = 4592491,8 + 85316679,52 = 89\,909\,171,3 \text{ кДж}$$

Тепло реакции  $Q_2$  рассчитывается по формуле (15):

$$Q_2 = \Delta H_{296} \times ((G_{n2.2} \cdot Xa) + (G_{n3} \cdot Xb)), \quad (15)$$

Таблица 12 - Термодинамические свойства веществ

Вещество	$\Delta H_{296}$ , кДж/моль
Целлюлоза $C_5H_{10}O_5$	-963
Вода $H_2O$	-286
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	-1273

Энтальпия реакции рассчитывается по формуле (16):

$$\Delta H_{296} = \Delta H_{296}(C_6H_{12}O_6) - \Delta H_{296}(C_5H_{10}O_5) - \Delta H_{296}(H_2O) \quad (16)$$

Результаты расчета по формуле (16):

$$\Delta H_{296} = -1273000 - (-963000) - (-286000) = -24000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Результаты расчета по формуле (15):

$$Q_2 = -24000 \cdot ((63793 \cdot 0,087) + (3827586 \cdot 0,0014)) = 261806673,6 \text{ Дж} \\ = 261806,7 \text{ кДж}$$

Расчет теплоты продуктов реакции:

Расчет ведется аналогично расчету теплоты реагентов при температуре 373 К (формула 14).

$$Q_{A4} = 9443,57 \cdot 1,5 \cdot 373 = 5\,283\,677,415 \text{ кДж} \\ Q_{B4} = 68855,05 \cdot 4,18 \cdot 373 = 107\,354\,662,657 \text{ кДж} \\ Q_{C4} = 1000 \cdot 1,21 \cdot 373 = 451\,330 \text{ кДж}$$

Тепло, уходящее с потоком продуктов реакций равно  $Q_4$  (формула 17):

$$Q_4 = Q_{A4} + Q_{B4} + Q_{C4}, \quad (17)$$

Результаты расчета по формуле (17):

$$\Sigma Q_4 = 5283677,415 + 107354662,657 + 451330 = 113\,089\,670 \text{ кДж}$$

Потери тепла в окружающую среду  $Q_5$ :

Потери в окружающую среду принимаются в размере 2% (формула 18):

$$Q_5 = (Q_1 + Q_2) \cdot 0,02, \quad (18)$$

Результаты расчета по формуле (18):

$$Q_5 = (89909171,3 + 261806,7) \cdot 0,02 = 1803419,56 \text{ кДж}$$

Расчет подводимого тепла  $Q_3$  (формула 19):

$$Q_3 = Q_4 + Q_5 - Q_1 - Q_2, \quad (19)$$

Результаты расчета по формуле (19):

$$\begin{aligned} Q_3 &= 113089670 + 1803419,56 - 89909171,3 - 261806,7 \\ &= 24722111,6 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Таблица 13 –Тепловой баланс

Приход	кДж	Расход	кДж
Тепло, подаваемое с реагентами	89 909 171,3	Тепло, уходящее с продуктами	113 089 670,0
Тепло реакции	261 806,7	Тепло потери в окружающую среду	1 803 419,6
Тепло, подводимое для реализации процесса	24 722 111,6		
Итого	114 893 089,6	Итого	114 893 089,6

Таким образом, тепловой баланс получения глюкозы методом кислотного гидролиза показал, что при проведении реакции при температуре 100 °С требуется подвод тепла в количестве 24 722 111,6 кДж.

## Заключение

Таким образом, исходя из проведенных экспериментов, можно сделать вывод о том, что кислотный гидролиз природных биополимеров (древесины хвойной породы) является важной составляющей химического производства мономеров глюкозы, которые в свою очередь находят применение в других видах промышленности, а в частности фармацевтики.

Кинетический анализ процесса мягкого кислотного гидролиза биополимера на примере древесины массы подтвердил возможность осуществления управляемого процесса с целью получения мономеров (глюкозы).

Проведение солянокислого гидролиза природного полимера (целлюлозы) получение мономеров в 1,5 раза больше, чем при проведении фосфорнокислотного гидролиза. Это обосновывается тем, что солянокислый катализатор является более активным в отличие от фосфорнокислого катализатора, у которого диссоциация ионов водорода идет в 3 последовательных этапа.

Кислотный гидролиз природных полимеров при температуре 100 °С экономически выгоднее вести в течении 3 часов с применением соляной кислоты в качестве катализатора, чем фосфорной. Дальнейшее течение процесса, очевидно, переходит из кинетической в диффузионную область.

Для поддержания эффективности процесса предложена операторная схема с фракционной рециркуляцией сырья.

Расчет материального баланса процесса гидролиза древесины хвойной породы показал, что для получения 1 тонны готового продукта (глюкозы) необходимо 20 тонн древесины и 69 тонн воды.

Для проведения реакции гидролиза древесной массы при температуре 100 °С необходимо подводить тепло в количестве 24 722 111 кДж.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Бобович Б.Б. Переработка промышленных отходов: учебник для вузов. – М.: 1999. – 445 с.
2. Большая советская энциклопедия. в 30-ти т. – 3-е изд. – М.: Советская энциклопедия, 1969 - 1986. ил., карт.
3. Виды кристаллической глюкозы для получения растворов и таблетированных форм. URL: <https://pharmaciyajournal.ru/ru/25419218-2020-05-04> (дата обращения 02.04.2023).
4. Высокоэффективная жидкостная хроматография. URL: <https://www.lumex.ru/methods/vezhh.php> (дата обращения 26.03.2023).
5. Гончикова Ю.А., Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. Применение оптических методов в анализе лекарственных средств: учебное пособие. – Иркутск.: ИГМУ, 2019. – 57 с.
6. Гидролиз древесины. URL: [https://www.mebelcompass.ru/Lesnoe\\_hozyaistvo\\_SSSR/p2\\_articleid/157](https://www.mebelcompass.ru/Lesnoe_hozyaistvo_SSSR/p2_articleid/157) (дата обращения 10.03.2023).
7. Использование древесных отходов. URL: <http://www.bibliotekar.ru/drevesnye-othody/20.htm> (дата обращения 10.03.2023).
8. Кальман Я., Рем К.-Г. Наглядная биохимия: Пер. с нем. – М.: Мир, 2000. – 469 с, ил.
9. Кудашкина Н.В. Фитохимический анализ: учеб. пособие / Н.В. Кудашкина, С.Р. Хасанова, С.А. Мещерякова. — Уфа: ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России, 2019. — 193 с.
10. Определение глюкозы, сахарозы и фруктозы методом капиллярного электрофореза. URL: [https://www.voprosy-pitaniya.ru/ru/jarticles\\_diet/337.html?SSr=05013461c721ffffff27c\\_\\_07e50113150508-f9a](https://www.voprosy-pitaniya.ru/ru/jarticles_diet/337.html?SSr=05013461c721ffffff27c__07e50113150508-f9a) (дата обращения 28.03.2023).

11. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. - 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесная промышленность, 2002. – 368 с.

12. ОФС.1.2.1.2.0009.18. Общая фармакопейная статья. Аффинная хроматография. URL: <https://e-ecolog.ru/docs/xikWsBOSSt5luX6LDJgRjh> (дата обращения 28.03.2023).

13. ОФС.1.2.3.0019.15 Общая фармакопейная статья. Определение сахаров спектрофотометрическим методом. URL: <https://pharmacopoeia.ru/wp-content/uploads/2016/10/OFS.1.2.3.0019.15-Opredelenie-saharov-spektrofotometrisheskim-metodom.pdf>

14. ОФС.1.2.1.2.0003.15 Тонкослойная хроматография. URL: <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-2-1-2-0003-15-tonkoslojnaya-hromatografiya/> (дата обращения 19.03.2023).

15. Полимеры и пластики. URL: <https://prompriem.ru/litejnoe-proizvodstvo/neorganicheskie-polimery.html> (дата обращения 31.03.2023).

16. Производство глюкозного сиропа. URL: <https://ru.graintek.org/pererabotka-zerna/gljukoznyjj-sirop/> (дата обращения 02.04.2023).

17. Соколов Р.С. Химическая технология: Учебное пособие для суд. высш. учебн. Заведений: В 2 т. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. – Т. 2: Металлургический процесс. Переработка химического топлива. Производство органических веществ и полимерных материалов. – 448 с.

18. Способ гидролиза растительного сырья. Патент РФ №: 310933, МПК: С13К 1/02, опубл. 09.08.1971

19. Способ гидролиза растительного сырья. Патент РФ №: 1521778, МПК: С13К 1/02, опубл. 15.11.1989

20. Способ гидролиза полисахаридосодержащего растительного сырья. Патент РФ №: 1520130, МПК: С13К 1/02, опубл. 07.11.1989

21. Способ непрерывного гидролиза растительного сырья. Патент РФ №: 305193, МПК: С13К 1/02, опубл. 04.06.1971

22. Способ увеличения поверхности контакта при гидролизе древесины. Патент РФ №: 77520, МПК: С13К 1/02, опубл. 01.01.1949

23. Способ непрерывного гидролиза растительного сырья. Патент РФ №: 382597, МПК: С13К 1/02, опубл. 23.05.1973

24. Способ гидролиза растительного сырья. Патент РФ №: 77520, МПК: С13К 1/02, опубл. 23.12.1985

25. Способ предварительного гидролиза древесины перед сульфатной варкой целлюлозы. Патент РФ №: 319247, МПК: D21С 1/02, опубл. 25.09.1972

26. Способ гидролиза целлюлозы серной кислотой. Патент РФ №: 94631, МПК: С13К 1/02, опубл. 01.01.1952

27. Спектрофотометрическое исследование: количественный и качественный анализ, область применения, приборы. URL: <https://vistaros.ru/stati/analizatory/vozmozhnosti-spektrofotometricheskogo-titrovaniya.html> (дата обращения 25.03.2023).

28. Спектрофотометрия. URL: <http://www.ckpgene.ru/left/spektrofotometriya/> (дата обращения 31.03.2023).

29. Тонкослойная хроматография в анализе природного сырья. URL: <https://petrolaser.ru/literature/tsh-analiz-sirya/> (дата обращения 28.03.2023).

30. Тонкослойная хроматография. URL: <http://orgchemlab.com/chromatography/thin-layer-chromatography.html> (дата обращения 29.03.2023).

31. Фермент Глюкозоизомераза и ее применение в производстве глюкозно-фруктозного сиропа из крахмала. URL: [http://www.sergey-osetrov.narod.ru/Projects/Starch/Glyukoizoimeraza\\_and\\_its\\_application\\_in\\_manufacture\\_glucose\\_syrups.htm](http://www.sergey-osetrov.narod.ru/Projects/Starch/Glyukoizoimeraza_and_its_application_in_manufacture_glucose_syrups.htm) (дата обращения 12.03.2023).

32. Хворова Л.С. Трехпродуктовая технологическая схема получения глюкозы с кристаллизацией двух продуктов в ангидратной форме.

33. Химический состав древесины и коры. Характеристика органических веществ. URL: [https://studbooks.net/1540576/tovarovedenie/himicheskij\\_sostav\\_drevesiny\\_kory\\_harakteristika\\_organicheskikh\\_veschestv\\_drevesiny](https://studbooks.net/1540576/tovarovedenie/himicheskij_sostav_drevesiny_kory_harakteristika_organicheskikh_veschestv_drevesiny) (дата обращения 01.04.2023).

34. Шапиро Д.К. Практикум по биологической химии. 2-е изд. Минск: Вышэйш. школа, 1976. - 288 с.

35. Bio-Ethanol Production from Fruit and Vegetable Waste by Using *Saccharomyces cerevisiae*. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/74050> (дата обращения 03.05.2023).

36. Chemistry Based on Renewable Raw Materials: Perspectives for a Sugar Cane-Based Biorefinery. URL: <https://www.hindawi.com/journals/er/2011/654596/> (дата обращения 05.05.2023).

37. Glucose is the Primary Source of Energy for Cells. URL: <http://www.1vigor.com/article/glucose-natural-food-sources/> (дата обращения 05.05.2023).

38. Mandels et al., "Enzymatic Hydrolysis of Waste Cellulose", *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 16, (1974), pp. 1471-1493.

39. Freddie L. Lnambao Bioethanol Technologies. South Africa: 2021. – 145 с.