ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ/TECHNOLOGY AND PROCESSING OF SYNTHETIC AND NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.4

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА КИСЛОТЫ И ГИДРОМОДУЛЯ НА ГИДРОЛИЗ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Научная статья

Бахтиярова А.В.[1, *], Мамбетова С.Р.[2]
[1] ORCID : 0000-0002-0480-3156;
[2] ORCID : 0000-0003-4617-7824;
[1, 2] Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (nyroc[at]rambler.ru)

Аннотация

Парофазный малокислотный гидролиз является промежуточным вариантом между автогидролизом и традиционным кислотным гидролизом и имеет большую эффективность. Основные исследования в области изучения гидромодуля при кислотном гидролизе не учитывали изменения расхода кислоты на данный процесс, что приводило к существенному увеличению расходов реагентов как на процесс гидролиза, так и на последующую инактивацию кислоты. Данная работа посвящена изучению влияния гидромодуля при учете расхода кислоты на процесс. Данные свидетельствуют, что при одинаковой нагрузке по кислоте, гидромодуль 1 дает наибольший выход моно- и олигосахаридов, причем наблюдается значительное количество декстринов в растворе. При расходе кислоты 7,5 г/кг асс и гидромодуле 1 наблюдается исчерпывающий гидролиз гемицеллюлоз сырья.

Ключевые слова: гидромодуль, кислотный гидролиз, парофазный гидролиз, расход кислоты.

EFFECT OF ACID FLOW RATE AND HYDROMODULUS ON BIRCH WOOD HYDROLYSIS

Research article

Bakhtiyarova A.V.[1, *], Mambetova S.R.[2]
[1] ORCID : 0000-0002-0480-3156;
[2] ORCID : 0000-0003-4617-7824;
[1, 2] St. Petersburg State Forest Technical University, Saint-Petersburg, Russian Federation

* Corresponding author (nyroc[at]rambler.ru)

Abstract

Vapour-phase low-acid hydrolysis is an intermediate option between autohydrolysis and conventional acid hydrolysis and has a higher efficiency. The main research in the field of studying the hydromodule in acid hydrolysis did not take into account the changes in acid consumption for this process, which led to a significant increase in reagent consumption both for the hydrolysis process and for the subsequent inactivation of acid. This work is dedicated to the study of the effect of hydromodulus in accounting for acid flow rate on the process. The data indicate that at the same acid loading, hydromodule 1 gives the highest yield of mono- and oligosaccharides, and a significant amount of dextrins in solution is registered. At an acid load of 7.5 g/kg wt and hydromodule 1, exhaustive hydrolysis of raw material hemicelluloses was observed.

Keywords: hydromodule, acid hydrolysis, vapour-phase hydrolysis, acid consumption.

Введение

Кислотный гидролиз является одним из наиболее изученных и широко используемых методов среди всех методов гидролиза, поскольку он эффективен и недорог. Целью такого гидролиза является разрушение жесткой структуры лигноцеллюлозного материала и разложение полисахаридов до мономерных сахаров, которые растворяются в реакционной среде [1], [2].

Один из основных недостатков кислотного по сравнению с ферментативным гидролизом – это протекание нежелательных побочных реакций и образование не только сахаров, но и побочных продуктов реакции, которые условно можно разделить на три группы: вещества, высвобождающиеся из структуры гемицеллюлозы (уксусная кислота), продукты разложения образовавшихся сахаров (фурфурол и гидроксиметилфурфурол) и продукты деградации лигнина (ароматические и полиароматические соединения) [1], [2].

При обработке разбавленной кислотой важно подобрать оптимальные условия для максимизации выхода сахаров и минимизации образования побочных продуктов реакции [3], [4].

Эффективность гидролиза под воздействием разбавленной кислоты зависит от множества технологических факторов: длительности и температуры процесса, расхода и концентрации катализатора, а также соотношения жидкости и твердого вещества в реакционной смеси (гидромодуль).

Параметры гидролиза гемицеллюлоз и целлюлозы лигноцеллюлозного материала отличаются в значительной степени [5]. В данном исследовании для проведения гидролиза применяли березовую древесину, богатую ксиланами, которые служат сырьем при производстве ксилита. Ксилит – это многоатомный спирт, который применяется в пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности [6].

При производстве ксилита актуальной задачей является повышение концентрации сахаров в гидролизате, которая может быть достигнута путем сокращения гидромодуля.

Гидромодуль (ГМ) – это отношение массы жидкости к массе сухого растительного сырья, находящегося в реакционной среде. Он является важным технологическим параметром при проведении гидролиза растительного сырья, в зависимости от его величины могут меняться выход сахара и его концентрация в гидролизате, а также расход кислоты, пара и другие технологические параметры [7], [8].

Разновидностью кислотного гидролиза является парофазный гидролиз, проводимый в условиях, где раствор кислоты содержится только внутри частиц растительного материала, а далее сахара из целлолигнина извлекаются с помощью процесса экстракции. Однако стоит учитывать, что это название является условным, так как реакция протекает в жидкой фазе, находящейся внутри частиц, а не в паровой, которая занимает межчастичное пространство [3], [8], [9].

На данный момент не существует однозначного объяснения того, как гидромодуль влияет на выход сахаров. На основании анализа уравнения скорости реакции первого порядка можно сделать вывод, что гидромодуль не оказывает влияние на скорость реакции и выход её продуктов. Однако реакция гидролиза гемицеллюлоз лигноцеллюлозного материала является сложной и состоит из нескольких параллельных и последовательных простых реакций [8], [10].

Ранее при изучении влияния гидромодуля [6], [9], [11], ученые не учитывали изменение нагрузки по кислоте и это приводило к увеличению расхода кислоты в 7 раз в работах Хоменко и до 40 раз в работах Чалова. Также значительную роль играет концентрация образующихся в процессе гидролиза сахаров, которая снижается с увеличением гидромодуля обработки.

Целью данного исследования является изучение влияния гидромодуля и расхода серной кислоты на выход продуктов при парофазном гидролизе березовой древесины.

Методы и принципы исследования

Для проведения гидролиза использовали березовую древесину в виде стружки, фракционированой на ситах 1-4 мм. Содержание легкогидролизуемых полисахаридов в исследуемом сырье составило 25,2%. Навеску воздушно-сухой стружки массой около 2 г помещали в пробирки, равномерно пропитывали раствором серной кислоты заданной концентрации и загружали в гидролизаппарат, где проводили гидролиз при технологическом режиме, указанном в таблице 1.

Таблица 1 - Технологический режим гидролиза

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.4.1

Продолжительность, мин	30
Расход H_2SO_4, г/кг асд	5–10
Температура,°С	160
Гидромодуль	1–5

Содержимое пробирок после гидролиза экстрагировали 100 мл горячей воды при кипячении в течение 30 минут. В полученных растворах определяли содержание редуцирующих веществ (РВ) и инвертируемых редуцирующих веществ (РВИ). Разность в результатах определения РВ и РВИ характеризует содержание продуктов неполного гидролиза – декстринов.

Основные результаты и обсуждение

Данные, полученные при парофазном гемицеллюлозном гидролизе, представлены в таблице 2 и на рисунке 1. Анализ данных позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, при одинаковой нагрузке по кислоте видно, что увеличение гидромодуля приводит к снижению выхода сахаров. Это, прежде всего, связано с тем, что увеличение гидромодуля с одинаковой нагрузкой по кислоте способствует снижению концентрации кислоты в растворе, что приводит к меньшей ионизации кислоты и менее полному гидролизу гемицеллюлоз.

Во-вторых, интересно заметить, что при концентрации кислоты 0,25% и нагрузке по кислоте 7,5 и 10 г/кг асд общий выход моно- и олигосахаридов не изменился, в то время как содержание декстринов меняется достаточно существенно. Это можно объяснить количественным гидролизом легкогидролизуемой части сырья, то есть изменения в нагрузке по кислоте не оказывают существенного влияния на выход сахаров.

Таблица 2 - Характеристика гидролизат-массы

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.4.2

ГМ	Расход H_2SO_4, г/кг асд								
	5			7,5			10		
	C_{H2SO4}, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %	C_{H2SO4}, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %	C_{H2SO4}, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %
1	0,5	22,3	23,9	0,75	25,4	26,8	1,0	25,7	27,0
2	0,25	21,2	22,7	0,375	23,9	25,5	0,5	25,9	26,4
3	0,17	18,4	21,6	0,25	22,8	25,5	0,33	25,8	26,4

ГМ	Расход H_2SO_4, г/кг асд								
	5			7,5			10		
	C_{H2SO4}, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %	C_{H2SO4}, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %	C_{H2SO4}, %	Выход РВ, %	Выход РВИ, %
4	0,125	17,0	21,2	0,1875	20,1	23,8	0,25	24,9	25,5
5	0,1	15,3	18,4	0,15	22,3	23,9	0,2	24,4	25,5

При использовании кислоты с расходом 7,5 г на килограмм асс и гидромодуля 1 наблюдается выход моно- и олигосахаридов 100,8% от содержания гемицеллюлоз в исходном сырье, а при нагрузке по кислоте 10 г/кг – 107%, что говорит о том, происходит также частичный гидролиз трудногидролизуемой части анализируемого сырья.

Расход кислоты и гидромодуль являются важными параметрами, которые обеспечивают эффективное проведение гидролиза и максимальное извлечение ксиланов из древесины березы при минимальных затратах на технологический процесс. Исчерпывающий гидролиз при минимальном расходе кислоты обеспечивает максимальное использование сырья и повышает эффективность технологического процесса. При нагрузке по кислоте 5 г/кг асс общий выход сахаров составляет 95%. Это даёт возможность предположить, что при нагрузке по кислоте 6 г/кг асс пройдет исчерпывающий гидролиз гемицеллюлозной части березовой древесины. Данный факт будет проверен в дальнейших наших исследованиях.

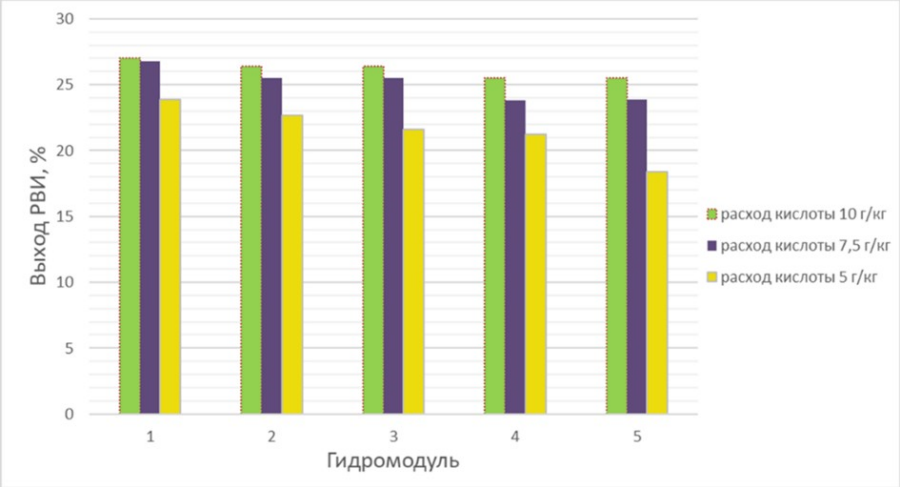

Рисунок 1 - Зависимость выхода углеводов от гидромодуля

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.4.3

На рисунке 2 представлена зависимость выхода редуцирующих веществ от гидромодуля при концентрации серной кислоты 0,25% в растворе. При этом нагрузка по кислоте возрастает с 5 до 10 г/кг асс. Практически линейная зависимость говорит о том, что при увеличении гидромодуля происходит повышение нагрузки по кислоте, что приводит к увеличению выхода редуцирующих веществ в растворе.

Таким образом, это согласуется с данными других исследований [6], [10], [11], которые отмечают снижение выхода сахаров при снижении гидромодуля процесса. Данное наблюдение может иметь практическое значение при оптимизации процессов малокислотного гидролиза.

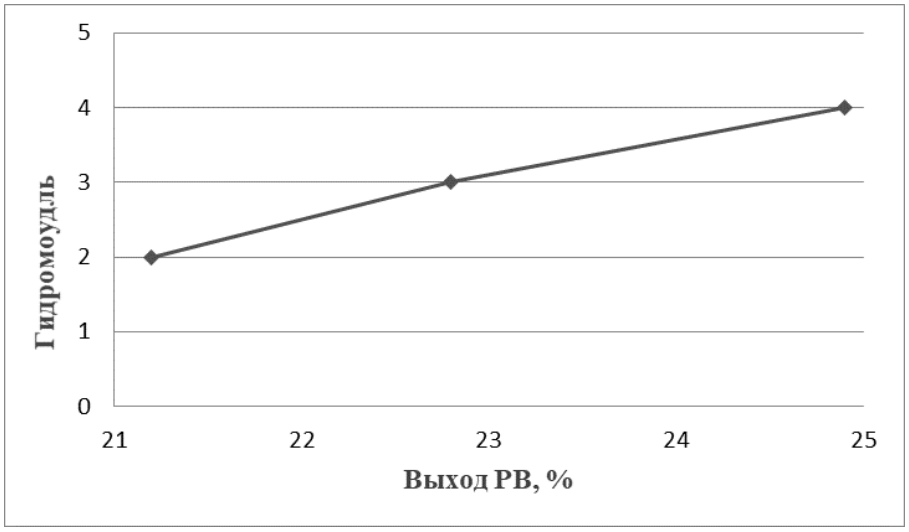

Рисунок 2 - Зависимость выхода РВ от гидромодуля при концентрации серной кислоты С=0,25%
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.4.4

Приведенные данные свидетельствуют о сильном влиянии гидромодуля на выход продуктов гемицеллюлозного гидролиза древесины березы. При одинаковой нагрузке по кислоте при гидромодуле 1 наблюдается самый большой выход РВИ, что показывает целесообразность проведения парофазного гидролиза.

Заключение

Гидромодуль оказывает существенное влияние на выход продуктов гидролиза березовой древесины. Причем при одинаковой нагрузке по кислоте, выход сахаров снижается с увеличением гидромодуля, а при использовании кислоты одно концентрации с увеличением гидромодуля возрастает и выход сахаров.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Delgado Y. Xylitol: A Review on the Progress and Challenges of its Production by Chemical Route / Y. Delgado, O. Valmaña, D. Mandelli et al. // Catalysis Today. — 2018. — 344. — p. 1-42. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.07.060

2. Rafiqul I.S.M. Processes for the Production of Xylitol – A Review. / I.S.M. Rafiqul, A.M. Mimi Sakinah // Food Reviews International. — 2013. — 29 (2). — P. 127-156. — DOI: DOI:10.1080/87559129.2012.714434

3. Purnawan A. Hidrolisis Biomasa Lignoselulosa Untuk Xilitol / A. Purnawan, A. Thontowi, L.N. Kholida et al. // Jurnal Ilmu Lingkungan. — 2021. — 19(3). — p. 485-496. DOI: 10.14710/jil.19.3.485-496.

4. Delgado Y. Valorization of Corncob by Hydrolysis-Hydrogenation to Obtain Xylitol Under Mild Conditions / Y. Delgado, D. Mandelli, W. Carvalho et al. // Waste and Biomass Valorization. — 2021. — 12. — p. 5109-5120. DOI: 10.1007/s12649-021-01348-7.

5. Deng W. Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass into Chemicals and Fuels / W. Deng, Y. Feng, J. Fu et al. // Green Energy & Environment. — 2022. — 8 (1). — p. 10-114. DOI: 10.1016/j.gee.2022.07.003.

6. Хоменко Н.Д. Влияние гидромодуля на выход сахаров и скорость гидролиза гемицеллюлоз хлопковой шелухи. / Н.Д. Хоменко, А.М. Филатова, И.И. Корольков // Химия древесины. — 1980. — 4. — С. 57-60.

7. Валеева Р.Т. Исследование влияние гидромодуля на процессы высокотемпературного гидролиза кукурузных кочерыжек / Р.Т. Валеева, А.Р. Минмуллина, О.В. Ананьева et al. // Вестник Казанского технологического университета. — 2016. — 15. — с. 151-153.

8. Корольков И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья / И. И. Корольков — Москва: Лесная промышленность, 1968. — 288 с.

9. Чалов Н.В. Парофазный непрерывный гидролиз гемицеллюлоз растительного сырья в производстве ксилита / Н.В. Чалов, Е.А. Нагалюк, С.В. Чепиго и др. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. — 1980. — 6. — с. 3-6.

10. Нагалюк Е.А. Влияние гидромодуля на гидролиз сосновой древесины 2%-ной соляной кислотой при 100°С. / Е.А. Нагалюк, Н.В. Чалов // Химия древесины. — 1978. — 2. — С. 74-77.

11. Kim T. Bioconversion of Sawdust into Ethanol Using Dilute Sulfuric Acid-assisted Continuous Twin Screw-driven Reactor Pretreatment and Fed-batch Simultaneous Saccharification and Fermentation / T. Kim, C. Choi, K. Oh // Bioresource Technology. — 2013. — 130. — p. 306-313. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.11.125

Список литературы на английском языке / References in English

1. Delgado Y. Xylitol: A Review on the Progress and Challenges of its Production by Chemical Route / Y. Delgado, O. Valmaña, D. Mandelli et al. // Catalysis Today. — 2018. — 344. — p. 1-42. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.07.060

2. Rafiqul I.S.M. Processes for the Production of Xylitol – A Review. / I.S.M. Rafiqul, A.M. Mimi Sakinah // Food Reviews International. — 2013. — 29 (2). — P. 127-156. — DOI: DOI:10.1080/87559129.2012.714434

3. Purnawan A. Hidrolisis Biomasa Lignoselulosa Untuk Xilitol / A. Purnawan, A. Thontowi, L.N. Kholida et al. // Jurnal Ilmu Lingkungan. — 2021. — 19(3). — p. 485-496. DOI: 10.14710/jil.19.3.485-496.

4. Delgado Y. Valorization of Corncob by Hydrolysis-Hydrogenation to Obtain Xylitol Under Mild Conditions / Y. Delgado, D. Mandelli, W. Carvalho et al. // Waste and Biomass Valorization. — 2021. — 12. — p. 5109-5120. DOI: 10.1007/s12649-021-01348-7.

5. Deng W. Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass into Chemicals and Fuels / W. Deng, Y. Feng, J. Fu et al. // Green Energy & Environment. — 2022. — 8 (1). — p. 10-114. DOI: 10.1016/j.gee.2022.07.003.

6. Xomenko N.D. Vliyanie gidromodulya na vy'xod saxarov i skorost' gidroliza gemicellyuloz xlopkovoj sheluxi [Effect of Hydromodule on Sugars Yield and Hydrolysis Rate of Cotton Husk Hemicelluloses]. / N.D. Xomenko, A.M. Filatova, I.I. Korol'kov // Chemistry of Wood. — 1980. — 4. — P. 57-60. [in Russian]

7. Valeeva R.T. Issledovanie vlijanie gidromodulja na protsessy vysokotemperaturnogo gidroliza kukuruznyh kocheryzhek [Investigation of the Influence of Hydromodule on the Processes of High-temperature Hydrolysis of Corn Stalks] / R.T. Valeeva, A.R. Minmullina, O.V. Anan'eva et al. // Bulletin of the Kazan Technological University. — 2016. — 15. — p. 151-153. [in Russian]

8. Korol'kov I. I. Perkoljatsionnyj gidroliz rastitel'nogo syr'ja [Percolation Hydrolysis of Plant Raw Materials] / I. I. Korol'kov — Moscow: Forest Industry, 1968. — 288 p. [in Russian]

9. Chalov N.V. Parofaznyj nepreryvnyj gidroliz gemitselljuloz rastitel'nogo syr'ja v proizvodstve ksilita [Vapor-phase Continuous Hydrolysis of Hemicelluloses of Plant Raw Materials in Xylitol Production] / N.V. Chalov, E.A. Nagaljuk, S.V. Chepigo et al. // Hydrolysis and Wood Chemical Industry. — 1980. — 6. — p. 3-6. [in Russian]

10. Nagalyuk E.A. Vliyanie gidromodulya na gidroliz sosnovoj drevesiny' 2%-noj solyanoj kislotoj pri 100°S [Effect of Hydromodule on Hydrolysis of Pine Wood by 2% Hydrochloric Acid at 100°C]. / E.A. Nagalyuk, N.V. Chalov // Chemistry of Wood. — 1978. — 2. — P. 74-77. [in Russian]

11. Kim T. Bioconversion of Sawdust into Ethanol Using Dilute Sulfuric Acid-assisted Continuous Twin Screw-driven Reactor Pretreatment and Fed-batch Simultaneous Saccharification and Fermentation / T. Kim, C. Choi, K. Oh // Bioresource Technology. — 2013. — 130. — p. 306-313. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.11.125