

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

К ВОПРОСУ КИНЕТИКИ ОСАХАРИВАНИЯ
ПОЛИСАХАРИДА

А. И. МУДРЕЦОВ

Аспирант

В. Н. КОЗЛОВ

Профессор

(Уральский лесотехнический институт)

Реакция осахаривания полисахаридов (например, целлюлозы) представляется в виде двух последовательно идущих реакций первого порядка: реакции гидролиза полисахарида и реакции распада образующихся сахаров [3], [8], [10], [11].

Еще в 1903 году А. В. Раковский [7] разработал в общем виде кинетику последовательных реакций.

Тирш [12] применил кинетические уравнения скорости последовательных реакций к осахариванию целлюлозы. Затем были выведены основные уравнения процесса гидролиза:

а) количество полисахарида, прогидролизованное за время t :

$$x = a(1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

б) количество полисахарида, оставшегося негидролизованным за время t :

$$a - x = ae^{-K_1 t} \quad (2)$$

в) количество сахаров, распавшихся к моменту времени t :

$$y = a - \frac{a}{K_2 - K_1} (K_2 e^{-K_1 t} - K_1 e^{-K_2 t}) \quad (3)$$

г) выход промежуточного продукта (сахара) в любой момент времени t :

$$z = x - y = \frac{aK_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (4)$$

д) максимальный выход сахара:

$$z_{max} = \frac{a}{\left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{1}{1-\frac{K_1}{K_2}}}} \quad (5)$$

е) время достижения максимального выхода сахара:

$$t_{max} = \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{K_2 - K_1}, \quad (6)$$

где a — количество полисахарида в начале реакции;

K_1 — константа скорости реакции гидролиза полисахарида;

K_2 — константа скорости реакции распада сахара;

e — основание натурального логарифма.

Исследуя функцию, определенную уравнением (4), имеем при $K_1 \neq K_2$:

$$z' = \frac{aK_1}{K_2 - K_1} (-K_1 e^{-K_1 t} + K_2 e^{-K_2 t}), \quad (7)$$

$$z'' = \frac{aK_1}{K_2 - K_1} (K_1^2 e^{-K_1 t} - K_2^2 e^{-K_2 t}). \quad (8)$$

Третья производная оказалась не равна нулю, следовательно, кривая выхода промежуточного продукта (сахара), определяемая уравнением (4), имеет точку перегиба, абсцисса которой определится из уравнения (8):

$$t_{пер} = \frac{2 \ln \frac{K_2}{K_1}}{K_2 - K_1} = 2t_{max}. \quad (9)$$

В точке перегиба скорость распада сахара равна скорости его образования.

Такое состояние процесса, как это видно из равенств (6) и (9), наступает по времени в два раза позже по сравнению с временем достижения точки максимума. Это ясно видно из графика, где абсцисса точки перегиба равна удвоенной абсциссе точки максимума. После точки перегиба кривая вогнута вверх.

При гидролизе древесины, содержащей несколько полисахаридов, оба участка кривой реального выхода сахара будут аналогичны разобранным выше, но положение точки максимального выхода сахара и точки перегиба на этой кривой зависит от соотношения $\frac{K_1}{K_2}$ констант скорости гидролиза различных полисахаридов, входящих в состав древесины и констант скорости распада образующихся различных моносахаров.

В случае равенства констант $K_1 = K_2 = K$ количество распавшегося сахара к моменту времени t определится из уравнения:

$$y = a(1 - e^{-Kt} - Kte^{-Kt}). \quad (10)$$

Скорость распада сахара будет:

$$y' = aK^2 te^{-Kt}. \quad (11)$$

$$y'' = aK^2 e^{-Kt} (1 - Kt) \quad (12)$$

При $t = 0$, $y' = 0$; $y'' = aK^2 > 0$.

При $t \rightarrow \infty$, $y \rightarrow a$.

График функции имеет асимптоту $y = a$. Следовательно, функция (10) имеет минимум при $t = 0$ в момент начала реакции. Абсцисса точки перегиба графика функции (10) определится из уравнения (12).

$$\begin{aligned} 1 - Kt &= 0, \\ t_{\text{пер}} &= \frac{1}{K}. \end{aligned} \quad (13)$$

При равенстве скорости гидролиза и скорости распада сахара $K_2 = K_1$ функция (4) не определена. Исследуя ее при условии $(K_2 - K_1) \rightarrow 0$, (величина бесконечно малая) и $K_1 = \text{const}$, имеем:

$$z = aKe^{-Kt} t \quad (14)$$

функцию количества реального выхода сахара:

$$z' = aKe^{-Kt} (1 - Kt) \quad (15)$$

$$z'' = aK^2 e^{-Kt} (Kt - 2). \quad (16)$$

При $t = 0$; $z' = aK > 0$; $z'' = -2aK^2 < 0$.

Следовательно, функция (14) с увеличением времени гидролиза возрастает и график функции в определенном интервале вогнут вниз.

Точка перегиба графика функции (14) существует и определяется из уравнения $Kt - 2 = 0$. Абсцисса ее

$$t_{\text{пер}} = \frac{2}{K} \quad (17)$$

в момент времени максимального выхода сахара определится из уравнения (15):

$$\begin{aligned} aKe^{-Kt} (1 - Kt) &= 0, \\ t_{\text{max}} &= \frac{1}{K}. \end{aligned} \quad (18)$$

Максимальный возможный выход сахара получим из уравнения (15):

$$z_{\text{max}} = \frac{a}{e}. \quad (19)$$

При $K_1 = K_2 = K$ абсцисса точки перегиба на кривой реального выхода сахара равна удвоенной абсциссе точки максимума $t_{\text{пер}} = 2t_{\text{max}}$, что указывает на неодинаковую интенсивность накопления сахаров в течение времени осахаривания полисахарида.

Характер изменения кривых (2), (10), (14) показан на рис. 1. Однако на практике при осахаривании древесины наблюдаются некоторые отклонения в закономерности накопления сахаров [1], [4], [5], [6], [9]. Эти отклонения обуславливаются тем, что реакция распада сахаров протекает в гомогенной среде, реакция же гидролиза древесины протекает в гетерогенной среде.

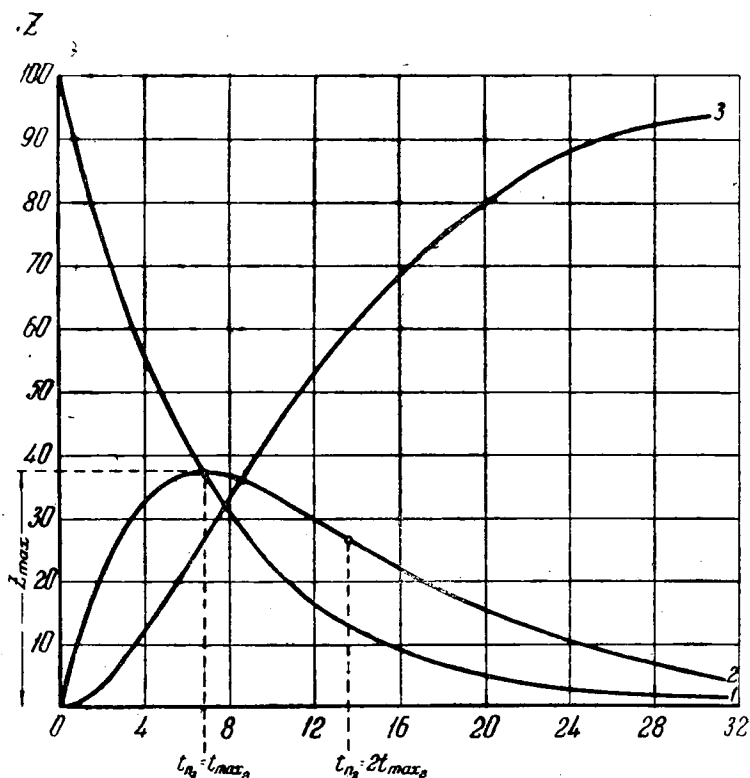


Рис. 1. 1 — количество полисахарида, оставшееся негидролизованным в момент времени t ; 3 — количество сахаров, распавшихся за время t ; 2 — выход промежуточного продукта (сахара) к моменту времени t .

Для выяснения характера этих отклонений нами производился гидролиз заболонной и ядровой сосновой древесины различной степени измельчения при различной температуре, концентрации катализатора, величине гидромодуля и разном времени гидролиза.

Гидролиз проводился в бронзовых ампулах емкостью 120 мл. В ампулу загружалось 8 г древесины и необходимое количество серной кислоты соответствующей концентрации. Три таких ампулы одновременно помещались в термостат с парафином, снабженный мешалкой для выравнивания температуры и ртутным терморегулятором с двойным электромагнитным реле. Термостат нагревался несколько выше заданной температуры для сокращения времени нагрева ампул. Одновременный нагрев трех ампул до заданной температуры достигался в течение 5 мин., причем время достижения заданной температуры определялось по равенству показаний двух термометров, один из которых был опущен в карман ампулы, а другой в парафин. Точность регулирования температуры достигалась в пределах $\pm 0,4^\circ\text{C}$.

После определенной выдержки в термостате при заданной температуре ампула вынималась и охлаждалась в холодной воде в течение 1,5—2 мин., затем вскрывалась и содержимое ее переносилось на стеклянный фильтр Шотта № 12, где гидролизат отделялся от остатка. Последний промывался горячей водой до отрицательной реакции на РВ и кислотность, после чего подсушивался при температуре 60—65°C.

Количество непрогидролизованавшихся полисахаридов определялось по методу Кизеля и Семигановского [2].

В гидролизате и промывных водах определялись РВ и концентрация общих кислот. Выход РВ вычислялся в процентах к абсолютно сухой древесине. Константа скорости гидролиза K_1 определялась по весовому методу:

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}, \quad (20)$$

где a — начальное количество полисахарида;

x — количество прогидролизованавшегося полисахарида за время t ;

t — время гидролиза.

Результаты этих исследований даны в табл. 1.

Таблица 1

Вид гидролизующей древесины	Температура гидролиза в °С	Величина гидро модуля	Концентрация серной кислоты в %	Максимальный выход сахара в % к абсолютно сухой древесине	$K_1 \cdot 10^3$ экспериментальная	Отношение констант скорости гидролиза и скорости распада сахара K_1/K_2
Опилки 1—2 мм из заболони	170	7	0,5	26,05	4,0	0,59
			0,8	27,06	7,9	0,73
			1,2	28,10	12,2	0,72
	180	10	0,5	27,95	14,1	0,89
			0,8	28,05	23,1	0,91
			1,2	29,21	47,1	1,16
	190	10	0,5	29,71	43,7	1,23
			0,8	30,95	74,2	1,31
			1,2	31,90	128,0	1,43
	200	10	0,5	33,72	120,0	1,74
			0,8	34,15	202,7	1,84
			1,2	34,91	330,0	1,90
Щепы 10×10×5 мм из заболони	170	7	0,8	24,73	6,8	0,68
			1,2	25,36	10,0	—
	180	10	0,5	25,97	11,8	0,69
			0,8	26,42	17,8	0,70
			1,2	26,75	28,7	0,77
Щепы 28×26×5 мм из заболони	170	7	0,8	23,65	6,1	0,57
			1,2	24,19	9,4	0,59
	180	10	0,5	24,66	9,3	0,53
			0,8	26,19	17,0	0,64
			1,2	25,91	26,2	0,65

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением концентрации серной кислоты, при прочих равных условиях, растет отношение $\frac{K_1}{K_2}$; соответственно увеличивается и максимальный выход сахара z_{max} .

Константа скорости гидролиза K_1 уменьшается с увеличением крупности гидролизующей древесины; снижается в этом случае и максимальный выход сахара z_{max} . На рис. 2 даны экспериментальные кривые выхода РВ при гидролизе древесины сосны.

Кривая I характеризует выход РВ при температуре 190°С и концентрации серной кислоты 1,2%. Кривая II — при температуре 200°С и концентрации серной кислоты 0,8%.

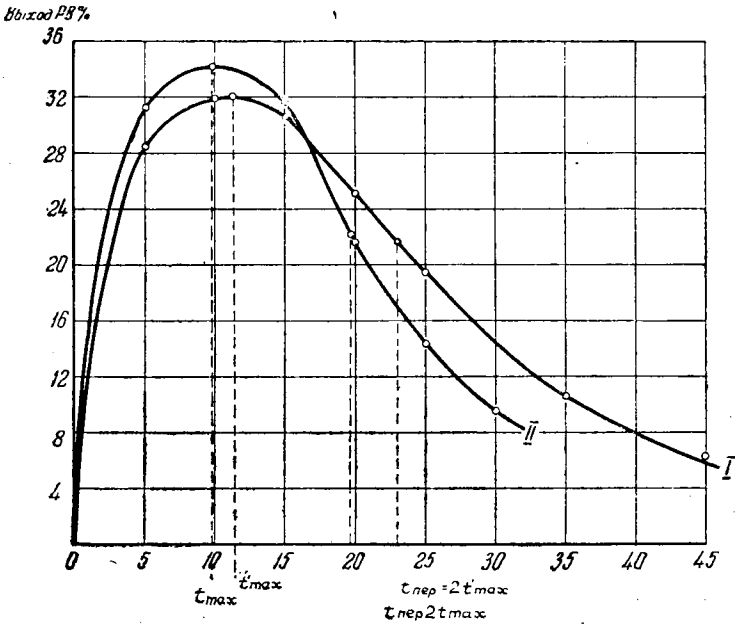


Рис. 2. Выход РВ при гидролизе древесины сосны.
 I — при температуре 190°С и концентрации серной кислоты 1,2%, II — при температуре 200°С и концентрации серной кислоты 0,8%.

Обе кривые разделяются на два интервала — вогнутый вниз и вогнутый вверх. Установлено, что вогнутость этих интервалов кривой выхода РВ возрастает с увеличением отношения $\frac{K_1}{K_2}$, а потому яснее они получаются при более жестких условиях гидролиза древесины.

Таблица 2

Гидролизуемый материал	Концентрация серной кислоты в %	Гидро-модуль	Тем-пература в °С	K 10 ³ экспериментальная	Выход РВ в момент времени t				
					минут				
					0	10	30	60	90
Опилки 1—2 мм из заболони	0,8	7	170	7,90	21,22	—	26,52	24,98	23,70
" " " " " " "	0,8	7	170	8,10	20,79	27,18	26,06	—	22,74
" " " " " " "	0,8	7	170	8,05	22,33	28,03	26,00	—	20,84
Опилки 1—2 мм из заболони	1,2	10	170	13,05	23,27	28,10	—	23,70	—
" " " " " " "	1,2	10	170	13,15	22,94	26,37	25,44	23,30	20,37
" " " " " " "	1,2	10	170	13,50	24,32	27,53	25,42	21,28	18,66

Исследование скорости гидролиза древесины (ее трудно гидролизуемой части) заболони, ядра и ветвей сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) показало, что скорость гидролиза их одинакова (табл. 2), но выходы РВ в одни и те же промежутки времени различны. Это можно объяснить тем, что древесина ветвей содержит больше легкогидролизующих полисахаридов и меньше трудногидролизующей целлюлозы по сравнению с заболонью.

Выводы

В статье показано, что:

а) кривая накопления промежуточного продукта (сахара) имеет точку перегиба, в которой скорость распада сахара равна скорости его образования. Абсцисса точки перегиба равна удвоенной абсциссе точки максимума;

б) вследствие гетерогенного характера реакции гидролиза наблюдаются некоторые отклонения в зависимости накопления сахаров;

в) гидролиз древесины различных тканей одной и той же породы (заболонь, ядро и ветви сосны обыкновенной) проходит с одинаковой скоростью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. И. А. Беляевский. О некоторых вопросах макрокинетики процесса гидролиза. «Гидролизная промышленность СССР» № 2, 1952. [2]. Н. Я. Демьянов, Н. Д. Прянишников. Общие приемы анализа растительных веществ. 1933. [3]. Д. В. Желтухин, И. И. Корольков, В. И. Шарков. О скорости реакции гидролиза целлюлозы и распада глюкозы в разбавленной серной кислоте при температурах 130—200°. «Гидролизная промышленность СССР» № 1, 1952. [4]. А. П. Закозников. О теории гидролиза растительных тканей. «Гидролизная промышленность СССР» № 6, 1951. [5]. И. И. Корольков. О теории гидролиза. «Гидролизная промышленность СССР» № 6, 1953. [6]. Е. З. Плюшкин. К вопросу о теории гидролиза растительного сырья. «Гидролизная промышленность СССР» № 6, 1952. [7]. А. В. Раковский. Введение в физическую химию. ГОНТИ, 1938. [8]. В. И. Шарков. Гидролизное производство, т. I, Гослестехиздат, 1945. [9]. В. И. Шарков и В. П. Леванова. О кинетике гидролиза и влиянии добавки солей. «Гидролизная и лесохимическая промышленность» № 6, 1957. [10]. В. И. Шарков. О теории гидролиза растительных тканей. «Гидролизная промышленность СССР» № 4, 1952. [11]. I. F. Saeman. Ind. Eng. Chem. 37. № 1, 1946. [12]. F. Thiersch. Zsch. f. Physical Chem. H. 3, 4, 1924.

Поступила в редакцию
25 января 1958 г.