

А.Ф. Дмитрук, Ю.О. Лесишина, И.И. Володченко (Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского)

КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

В статье приведены результаты экспериментальных исследований гидролиза пищевого крахмала в среде субкритической воды в присутствии органических кислот. Установлена зависимость выхода редуцирующих веществ в процессе гидролиза от химического строения и концентрации кислотного катализатора и продолжительности реакции.

Ключевые слова: субкритическая вода, гидролиз, крахмал, органические кислоты.

У статті наведено результати експериментальних досліджень гідролізу харчового крохмалю в середовищі субкритичної води в присутності органічних кислот. Установлено залежність виходу речовин, що редукують, у процесі гідролізу від хімічної структури і концентрації кислотного каталізатора й тривалості реакції.

Ключові слова: субкритична вода, гідроліз, крохмаль, органічні кислоти.

Введение

Одним из важнейших направлений использования воды в суб- и сверхкритическом состоянии является разработка эффективных и экологически безопасных способов переработки возобновляемого растительного сырья, а также отходов сельскохозяйственной промышленности с целью получения полезных продуктов. [1]. Основную часть растительного сырья составляют углеводы (крахмал, целлюлоза), поэтому исследования превращений этих соединений в среде субкритической воды (СКВ) являются весьма актуальными.

Как правило, химические превращения полисахаридов в СКВ связаны с реакциями их гидролиза, пиролиза и газификации. Продукты деполимеризации и глубокого превращения полисахаридов (олигосахариды, глюкоза, фурфурол, его производные) представляют собой ценные вещества, в том числе продукты питания, медикаменты и т.д. [2]. Наиболее перспективным методом получения низкомолекулярных продуктов из крахмала является его гидролиз. То важное обстоятельство, что физико-химические свойства воды вблизи критической точки существенно изменяются, в частности она начинает проявлять отчетливые кислотные свойства, может быть ис-

пользовано для проведения процессов гидролиза крахмала без применения традиционных катализаторов (минеральных кислот, ферментов).

Цель данной работы заключалась в исследовании процесса гидролиза крахмала до редуцирующих веществ в среде субкритической воды, а также в среде субкритической воды в присутствии органических кислот различной структуры, являющихся кислотно — основными катализаторами гидролиза.

Экспериментальная часть

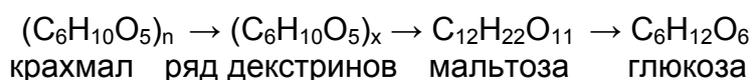
В качестве объекта исследования использовали пищевой крахмал марки «чда». Вспомогательные реактивы: водные растворы органических кислот «хч» (уксусной, щавелевой, лимонной, винной и яблочной) с молярной концентрацией 0,1–1 моль/дм³; хлорид натрия NaCl.

Гидролиз крахмала проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 69,0 см³ (высота реактора — 169 мм, диаметр — 100 мм, толщина стенки — 35 мм) при температуре (Т) 150–220 С (давление 4,8–23,6 атм) в течение 30–120 минут. Для этого в реактор помещали навеску крахмала (2 г), туда же добавляли 20,3 см³ бидистиллированной воды или аналогичный объем водного раствора соответствующей органической кислоты. Реактор герметично закрывали,

помещали в муфельную печь, оборудованную термодатчиком, нагревали до выбранной температуры со скоростью нагрева 1°C/мин и выдерживали определенное время. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры. Массовую концентрацию редуцирующих веществ (РВ) в полученных гидролизатах определяли методом Бертрана [3].

Результаты и обсуждение

В крахмало-паточном производстве крахмал обычно гидролизуют



Состав углеводов производственного гидролизата крахмала почти не зависит от температуры, вида и концентрации кислоты и является производной от общей редуцирующей способности, выраженной в эквивалентах глюкозы. Так, гидролизат с массовой концентрацией РВ – 40% содержит примерно 35% декстринов, 22% тетра- и трисахаридов, 22% мальтозы и 21% глюкозы. [4]. Кислотный метод гидролиза крахмала является наиболее дешевым и доступным, однако получаемые продукты обладают невысоким качеством из-за присутствия в них продуктов реверсии и кислотного разложения, минеральных примесей.

Перспективным направлением в устранении недостатков описанного выше метода может быть осуществление реакций гидролиза крахмала в среде субкритической воды (перегретая вода под давлением при температуре от 100 до 374°C). Согласно литературным данным [1, 5,6], вода в этих условиях может сама выступать в роли эффективного кислотно-основного катализатора. Однако оказалось, что массовая концентрация РВ ($W_{РВ}$) в гидролизатах крахмала, полученных в СКВ без катализатора (гидролиз проводили при температу-

при температуре 100–150°C, применяя в качестве катализатора соляную или серную кислоту. Присоединяя воду, крахмал постепенно расщепляется на другие, более простые углеводы. Вначале он превращается в растворимый крахмал, который затем расщепляется на декстрины, олигосахариды, в том числе дисахарид мальтозу, конечным продуктом гидролиза крахмала является D-глюкоза. В общем виде схему гидролиза крахмала можно представить следующим образом:

ре 150–220°C с шагом 10°C в течение 30 минут), весьма незначительна и составляет всего 0,36–0,43% при $T < 200^\circ\text{C}$ и лишь при более высокой температуре начинает расти.

Очевидно, для увеличения эффективности гидролиза в данных условиях необходимо использовать дополнительные источники протонов, в качестве которых были выбраны не традиционно применяемые минеральные кислоты, а более слабые органические кислоты: щавелевая (HOOC-COOH), лимонная ($\text{HOOC-CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$), винная ($\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), яблочная ($\text{HOOC-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) и уксусная (CH_3COOH). Все они находят широкое применение в пищевой промышленности. Под действием высокой температуры (170–200°C) легко разлагаются, конечными продуктами их разложения являются углекислый газ и вода.

Гидролиз крахмала в присутствии органических кислот проводили в СКВ при постоянной температуре 200°C (давление 15,8 атм), изменяя продолжительность процесса (t) и концентрацию (C) кислоты. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты гидролиза крахмала в среде субкритической воды в присутствии органических кислот

№	катализатор	C, М	t, мин	W _{pp} , %	№	катализатор	C, М	t, мин	W _{pp} , %
1	H ₂ O			1,15	23	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,1	90	29,66
2	CH ₃ COOH	0,1	30	1,37	24	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,1	120	34,42
3	CH ₃ COOH	0,5	30	3,83	25	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,5	30	18,10
4	CH ₃ COOH	0,5	60	7,68	26	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,5	60	50,42
5	CH ₃ COOH	0,5	90	13,22	27	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,5	90	36,24
6	CH ₃ COOH	0,5	120	29,25	28	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	0,5	120	19,82
7	CH ₃ COOH	1,0	30	11,17	29	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	1,0	30	18,11
8	CH ₃ COOH	1,0	60	5,87	30	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	1,0	60	35,01
9	HOOCOOH	0,1	30	34,77	31	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	1,0	90	35,34
10	HOOCOOH	0,1	60	80,55	32	HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	1,0	120	15,78
11	HOOCOOH	0,1	90	42,90	33	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	0,1	30	2,9
12	HOOCOOH	0,1	120	2,18	34	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	0,1	60	10,15
13	HOOCOOH	0,5	30	8,64	35	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	0,1	90	40,17
14	HOOCOOH	0,1	60	21,81	36	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	0,1	120	45,0
15	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH) CH ₂ COOH	0,1	30	15,25	37	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	0,5	30	4,88
16	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH) CH ₂ COOH	0,1	60	51,57	38	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	0,5	60	13,95
17	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH) CH ₂ COOH	0,1	90	60,46	39	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	0,5	90	39,48
18	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH) CH ₂ COOH	0,1	120	64,35	40	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	0,5	120	15,59
19	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH) CH ₂ COOH	0,5	30	35,47	41	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	1,0	30	11,44
20	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH) CH ₂ COOH	1,0	30	6,93	42	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	1,0	60	15,75
21	HOOCCH(OH)CH(OH)CO OH	0,1	30	4,26	43	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	1,0	90	17,21
22	HOOCCH(OH)CH(OH)CO OH	0,1	60	17,54	44	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	1,0	120	7,41

* гидролиз с добавлением NaCl

Как следует из таблицы 1, выход РВ в гидролизатах крахмала зависит от концентрации кислотно-основного катализатора. Данная зависимость имеет либо экстремальный характер, как в случае с применением уксусной и винной кислот (оптимальная концентрация кислоты, при которой имеет место максимальный выход РВ, 0,5 моль/л); либо с увеличением концентрации кислоты наблюдается падение выхода РВ (в этом случае оптимальной является концентрация кислоты 0,1 моль/л).

Зависимость выхода РВ от продолжительности гидролиза имеет явно выраженный экстремальный характер и находится в диапазоне 60–90 минут. Используемые кислоты отличаются по структуре и по силе, которая характеризуется логарифмическим показателем константы диссоциации (рК), поэтому следует ожидать влияния этого фактора на вели-

чину выхода РВ. На рис.1 представлена зависимость логарифма максимальной величины выхода РВ ($\ln W_{\max}$) от pK_1 . (Значения рК на рисунке 1 приведены для первой ступени диссоциации кислоты, определенные при $T = 25^\circ\text{C}$ [7]).

Как видно из рисунка 1, данная зависимость имеет линейный харак-

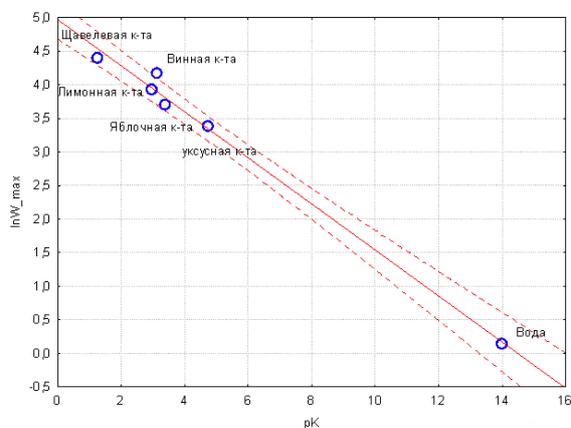


Рис.1. Зависимость максимального выхода РВ от значений pK_1 органических кислот

тер: с увеличением силы кислоты растёт выход РВ.

Еще Аррениусом [8] было установлено, что прибавление к реакционной системе нейтральной соли, не имеющей общего иона с катализирующей реакцией кислотой, может приводить к увеличению каталитического действия этой кислоты. Например, скорость инверсии тростникового сахара в присутствии уксусной кислоты возрастает на 30% при прибавлении 10%-ного раствора NaCl. Это явление получило название первичного солевого эффекта. Однако, добавление NaCl при проведении гидролиза крахмала в присутствии щавелевой кислоты ($C_{\text{кислоты}} = 0,1$ моль/л; $t = 60$ мин; $m_{\text{NaCl}} = 1$ г), приводит к обратному эффекту, связанному с существенным уменьшением выхода РВ в гидролизате.

Зависимость выхода редуцирующих сахаров от условий проведе-

$$\ln W_{\text{теор.}} = \{1,71 + 0,84 \cdot C + 0,01 \cdot t - 0,16 \cdot pK_1 - 0,01 \cdot pK_2 - 0,04 \cdot K_3\} \quad (I)$$

$$+ \{3,13 - 0,51 \cdot C + 0,002 \cdot t - 0,001 \cdot pK_1 + 0,07 \cdot pK_2 + 0,03 \cdot pK_3 - 0,18 \cdot n(\text{NaCl})\} \quad (II),$$

где n равно 0, если гидролиз проводили без добавления NaCl, и равно 1, если в реакционную систему добавляли NaCl.

Коэффициент корреляции $R = 0,92$; доверительный интервал 84%.

До точки разрыва, равной 2,166, $\ln W$ описывается (I) частью вышеприведенного уравнения, а после — (II) частью.

Как видно, роль варьируемых факторов в разных частях уравнения различна: если в первой части существенной является роль константы диссоциации кислоты по первой ступени, то во второй более существенной становится диссоциация по второй ступени. Кроме того, в первую часть уравнения попадают в основном результаты, полученные при проведении гидролиза в присутствии одноосновной уксусной кислоты, а во

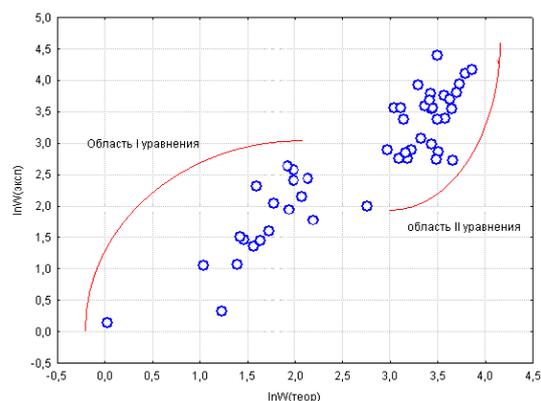


Рис.2. Логарифмическая зависимость между экспериментально наблюдаемым выходом РС ($\ln W_{\text{эксп}}$) и теоретически рассчитанным значением ($\ln W_{\text{теор}}$) по уравнению (I-II)

ния гидролиза (pK кислот, концентрации кислот, наличия фонового электролита, продолжительности процесса) в общем случае оказывается нелинейной (рис. 2), но достаточно хорошо аппроксимируется линейно-кусочной регрессией [9], описываемой уравнением (I-II):

вторую — результаты анализа гидролизатов, полученных в присутствии многоосновных кислот.

Выводы

Таким образом, в результате проведенного исследования было показано, что:

- пищевые органические кислоты могут быть эффективными катализаторами кислотного гидролиза крахмала в среде субкритической воды.
- выход РВ имеет симбатную зависимость только от pK кислоты, зависимость выхода РВ от концентрации органической кислоты и продолжительности, как правило, имеет экстремальный характер;
- обобщенная зависимость выхода РВ от исследуемых параметров хорошо аппроксимируется линейно-кусочной регрессией.

Список использованной литературы

1. Галкин А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии. — 2005. — № 74. — С. 24–40.
2. Худошин А.Г. Реакционная способность модельных соединений целлюлозы при гидролизе в субкритической воде / А.Г. Худошин, В.В. Лунин, В.И. Богдан // Тезисы докладов VI Научно-практич. конференции «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации». — п. Листвянка, оз. Байкал, Россия. — 4–7 июля 2011. — С. 103–104.
3. Починок Х.Н. Методы биохимического исследования растений / Х.Н. Починок. — К.: Наукова думка, 1976. — 336 с.
4. Трегубов Н.Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н.Н. Трегубов, Е.Я. Жарова, А.И. Жушман и др. / Под ред. Н.Н. Трегубова. — Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1981. — 472 с.
5. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes / G. Brunner // J. of Supercritical Fluids. — 2009. — Vol. 47. — P. 373–381.
6. Mitsuru Sasaki Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water / Mitsuru Sasaki, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai // American Institute of Chemical Engineers. — 2004. — Vol. 50, № 1. — P. 192–202.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией К.П. Мищенко. - Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
8. Курс физической химии / Под редакцией Я.И. Герасимова. — М.: «Химия», 1973. — Т. 2. — С. 623.
9. В.П. Боровиков В.П. STATISTICA, статистический анализ и обработка данных в среде Windows / В.П. Боровиков, И.П. Боровиков. — М.: «Филинь», 1997. — 592 с.

Поступила в редакцию 20.12.2011 г.

© Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Володченко И.И., 2012

УДК 541.64:542.62:546.23

В.А. Постников, Н.В. Щebetовская (ДонНАСА), С.В. Горбань (ДонУЭТ им. М. Туган-Барановского)

ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПАЛЬМИТИНОВОЙ И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТ

Методами термического анализа (ЦТА, ДТА) исследовано влияние длительного термоциклирования на параметры фазового перехода пальмитиновой и стеариновой кислот для использования их в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ).

Ключевые слова: плавление, кристаллизация, энтальпия плавления, теплоаккумулирующие материалы, термический анализ, термоциклирование.

Методами термічного аналізу (ЦТА, ДТА) досліджено вплив тривалого термоциклювання на параметри фазового переходу пальмітинової й стеаринової кислот для використання їх у якості теплоаккумулюючих матеріалів (ТАМ).

Ключові слова: плавлення, кристалізація, ентальпія плавлення, теплоаккумулюючі матеріали, термічний аналіз, термоциклювання.

Введение

В современной энергетике большую актуальность имеет направление, связанное с развитием возобновляемых источников энергии [1]. В рамках данного направления задачи аккумулирования теплоты (или холода) на основе фазовых превращений, связанных с плавлением и

кристаллизацией вещества, являются весьма перспективными [2–6]. Важнейшими требованиями, предъявляемыми к теплоаккумулирующим материалам (ТАМ), являются: наличие достаточно высокого значения удельной энтальпии плавления ΔH_L , небольшое переохлаждение ΔT жидкой фазы относительно температуры