

М. В. Харина, И. В. Логинова, В. М. Емельянов

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫХОДА МОНОСАХАРИДОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРОЛИЗА ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

*Ключевые слова:* математическое моделирование, оптимизация, кинетические параметры, пшеничная солома, гидролиз, сернистая кислота.

*По экспериментальным данным процесса гидролиза пшеничной соломы при температуре 190<sup>0</sup>С и концентрации сернистой кислоты 0,59% получены теоретические зависимости выхода ксилозы, глюкозы, арабинозы и общего количества моносахаридов в гидролизатах соломы. Учтено влияние концентрации катализатора на скорость гидролиза полисахаридов различной природы и определены приведенные (истинные) значения констант скоростей отдельных стадий гидролиза. Получено уравнение регрессии для прогнозирования выхода общего количества моносахаридов по данным измерения концентрации редуцирующих веществ.*

*Keywords:* mathematical modeling, optimization, kinetic parameters, wheat straw, hydrolysis, sulfurous acid.

*According to the experimental data for the hydrolysis of wheat straw at 190<sup>0</sup>С with 0,59% sulfurous acid theoretical dependence of xylose, glucose, arabinose, and the total number of monosaccharides yield was obtained. The adjusted (true) value of the rate constants for individual stages of hydrolysis with allowance for the effect of catalyst concentration on the rate of different nature polysaccharides hydrolysis were defined. Regression equation for predicting of the total monosaccharides yield on the basis of measured concentration of reducing substances was obtained.*

### Введение

Растущий интерес к использованию растительной биомассы, богатой полисахаридами, обуславливает поиск оптимальных методов её переработки. Образующиеся вторичные ресурсы агропромышленного комплекса могут служить источником ценных продуктов для химической промышленности и биотехнологических производств [1].

Практический интерес представляет исследование кинетики гидролиза растительного сырья, так как полученные данные позволят выбрать оптимальные режимы проведения процесса, спрогнозировать параметры гидролиза, способствующие более высокому выходу и качеству целевого продукта. Математическое моделирование дает возможность выявить основные закономерности процесса и описать кинетику во всем интервале изменений технологических параметров.

Создание кинетической модели гидролиза растительного сырья представляет собой сложную задачу. Во-первых, состав его неоднороден и включает компоненты с различной структурой и реакционной способностью. Во-вторых, из-за наличия легко- и трудногидролизующихся фракций полисахаридов реакционная способность сырья может значительно меняться в ходе гидролиза и, как следствие, меняются во времени кинетические параметры. В-третьих, сам процесс подвержен влиянию многих факторов (способы предобработки, наличие неуглеводных компонентов (лигнина и золы), влияние продуктов распада, тип реактора). Существенное влияние на эффективность гидролиза и его математическую модель оказывают структурные особенности и состав полисахаридов. Механизм влияния этих факторов до конца не выявлен.

Крупнотоннажным и наиболее перспективным вторичным ресурсом сельскохозяйственного производства и перерабатывающей промышленности в России и, в частности, в Республике Татарстан являются солома злаковых культур.

Ранее в работах [2, 3] проводились исследования по решению задач моделирования кинетики и многомерной оптимизации с целью идентификации параметров процесса высокотемпературного гидролиза пшеничной соломы сернистой кислотой. При разработке модели закономерности образования моносахаридов в процессе гидролиза изучались по изменению содержания редуцирующих веществ в гидролизатах, при этом содержание и качественный состав моносахаридов не оценивался. Однако определение содержания моносахаридов по концентрации редуцирующих веществ не является вполне точным и информативным. Свойства редуцирующих веществ в анализируемых растворах проявляют не только моносахариды (гексозы, пентозы, уроновые кислоты), но и олиго- и полисахариды, переходящие в гидролизат, а также продукты их полного распада в кислой среде (фурфурол, метилфурфурол, гидроксид-метилфурфурол) [4].

Для разработки кинетической модели, учитывающей состав и содержание моносахаридов в получаемых гидролизатах, а также возможности дальнейшего прогнозирования процессов, протекающих при более высоких температурных режимах, нами проведено изучение кинетики гидролиза пшеничной соломы разбавленной сернистой кислотой.

### Экспериментальная часть

Высокотемпературный гидролиз растительного сырья осуществляли в термостатируемых капсулах на лабораторной установке оригинальной конструкции [5, 6], позволяющей проводить процессы химического гидролиза в рабочем диапазоне температур 100-200<sup>0</sup>С при избыточном давлении 0-1,2 МПа. Процесс гидролиза изучался в диапазоне температур 150-200<sup>0</sup>С. С целью увеличения реакционной способности пшеничную солому размалывали и фракционировали. Для экспериментов использовали фракцию соломы с размером частиц 1-3 мм, высушенную при 102<sup>0</sup>С в течение 2

ч. Продолжительность эксперимента составляла 90 минут. Отбор проб проводился через промежутки времени, равные 5 и 10 минут.

Содержание редуцирующих веществ определяли методом Макэна-Шоорля [7]. Выделение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов из свекловичного жома проводилось по стандартным методикам [8].

Для разделения высвобождающихся в процессе гидролиза пшеничной соломы полисахаридов и низкомолекулярных углеводов (моно- и олигосахаридов), к осветленным гидролизатам добавляли 96% этиловый спирт до конечной концентрации 80%. При добавлении этанола высокомолекулярные полимеры (полисахариды) выпадали в осадок, а низкомолекулярные углеводы оставались в надосадочной жидкости. Состав и содержание моносахаридов в гидролизатах оценивали методом высокоэффективной анионообменной хроматографии.

Анализ моносахаридов проводили с помощью высокоэффективной анионообменной хроматографии на колонке CarboPac PA-1 (4 x 250 мм, «Dionex», США), используя импульсный амперометрический детектор PAD («Dionex»). Скорость элюирования 1 мл/мин. Температура колонки 30°C. Буферы: А – 100 мМ NaOH в 1 М NaOAc, В – 15 мМ NaOH. Градиентное элюирование проводили следующим образом: 0-20 мин В-100%; 20-21 мин В-90%, А-10%; 22-41 мин В-50%, А-50%; 42-55 мин А-100%; 56-85 мин В-100%. Результаты анализировали с помощью программного обеспечения PeakNet [9].

Эксперименты проводили в 2 кратной биологической повторности и 3 кратной аналитической повторности. Погрешность реализации экспериментов при хроматографировании не превышала  $\pm 0,21$  мг/мл.

По моносахаридному составу легкогидролизуемых полисахаридов солому относят к пентозансодержащему сырью благодаря высокому содержанию в гидролизатах ксилозы и арабинозы [1, 10]. Высокое содержание ксилозы и арабинозы обусловлено тем, что среди связующих гликанов пшеничной соломы преобладает глюкуроноарабиноксилан [11]. Глюкоза, присутствующая во фракции легкогидролизуемых полисахаридов соломы, содержится в аморфной целлюлозе или глюкане со смешанным типом связей – характерном полисахариде злаков [11]. Исследование фракции легкогидролизуемых полисахаридов пшеничной соломы показало, что в составе моносахаридов преобладают ксилоза, глюкоза, арабиноза, содержание которых достигает 60,2% от массы абсолютно сухого вещества соломы.

В связи с этим далее нами рассматриваются кинетические зависимости концентраций ксилозы, глюкозы, арабинозы и общего количества моносахаридов в гидролизатах пшеничной соломы.

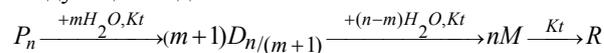
### Теоретическая часть

#### Модель кинетики реакции

Подробно кинетика гидролиза целлюлозы и гемицеллюлоз разбавленными кислотами рассмотрена в работах [2, 3, 12, 13]. Механизм деструкции

полисахарида с участием кислотного катализатора включает ряд элементарных стадий и протекает через образование промежуточных продуктов реакции.

Согласно [2] в общем виде последовательность превращений углеводов при кислотнокаталитическом воздействии можно представить в следующем виде:



где  $P_n$ ,  $D$ ,  $M$ ,  $R$  – соответственно полисахарид, промежуточные продукты (олигосахариды, декстрины), моносахариды и продукты распада моносахаридов;  $n$ ,  $n/(m+1)$  – соответственно степень полимеризации полисахарида и олигосахаридов;  $m$ ,  $n-m$  – число молекул воды, вступивших в реакцию.

Математическая модель процесса гидролиза связующих гликанов до моносахаридов описывает скорость изменения концентраций веществ и представляет собой систему дифференциальных уравнений кинетики:

$$\frac{\partial [Pni]}{\partial t} = w_1, \quad \frac{\partial [Dni]}{\partial t} = w_2, \quad \frac{\partial [Ci]}{\partial t} = w_3$$

Здесь  $w_j$  ( $j=1,2,3$ ) – скорость соответствующей стадии реакции гидролиза:

$$w_1 = -k_{1i} \cdot [Pni]$$

$$w_2 = k_{1i} \cdot [Pni] - k_{2i} \cdot [Dni]$$

$$w_3 = k_{2i} \cdot [Dni] - k_{3i} \cdot [Ci]$$

где  $k_{1i}$  ( $i=1,2,3$ ) – константы скорости гидролиза;  $k_{2i}$  константы скорости гидролиза промежуточных продуктов  $Dn_i$  (декстринов, олигосахаридов);  $k_{3i}$  – константы скорости превращений (распада)

Концентрации моносахаридов при их полном гидролизе с учетом распада определяется по уравнению:

$$[Ci] = \frac{[C_{i0}] \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot \left( \frac{e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t}}{k_3 - k_1} - \frac{e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_3 \cdot t}}{k_3 - k_2} \right)}{(k_2 - k_1)}$$

где  $[C_i]$  – текущие концентрации моносахаридов (ксилозы, глюкозы и арабинозы);  $[C_{i0}]$  – исходное количество моносахаридов, определенное в процессе полного гидролиза полисахаридов пшеничной соломы;  $t$  – продолжительность процесса гидролиза;

При полном гидролизе полисахаридов выход моносахаридов составляет

$$[C_{i0}] = \mu_i \cdot [Pn_{i0}],$$

где  $\mu_i$  – стехиометрический коэффициент пересчета полисахаридов в моносахариды.

Константу скорости гидролиза следует понимать как некоторую усредненную по времени эффективную константу, характеризующую многоступенчатый гидролиз большого количества полисахаридов, входящих в состав растительного сырья.

Идентификация констант скоростей реакции проводилась путем решения задачи многомерной оптимизации:

$$\sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n (C_i^o - C_i^p(k_{ij}))^2 \rightarrow \min$$

где  $[C_i^o]$ ,  $[C_i^p]$  ( $i=1,2,3$ ) – соответственно экспериментальные и расчетные значения концентраций моносахаридов.

## Учет влияния концентрации катализатора

Скорость гидролиза  $\beta$ -D-(1→4)-гликозидных связей связующих гликанов зависит от концентрации ионов  $H_3O^+$ , которая связана с концентрацией и степенью диссоциации кислоты. С ростом концентрации кислоты скорость гидролиза полисахаридов возрастает, причем для кинетики разбавленными кислотами характерна линейная зависимость  $lgk=f(H_0)$ , или  $lgk=f(pH)$ , где  $H_0$  – функция кислотности Гаммета [13].

Для количественной оценки влияния различных факторов на константу скорости гидролиза предложено эмпирическое уравнение:

$$k = a \cdot Ckt \cdot \lambda \cdot \delta,$$

где  $a$  – относительная каталитическая активность кислоты;  $Ckt$  – концентрация кислоты в растворе;  $\lambda$  – относительный температурный коэффициент;  $\delta$  – относительная реакционная способность полисахарида. Кислотность среды в реакции гидролиза обычно характеризуют произведением  $a \cdot Ckt$ .

Для сравнения величин констант  $k$  при различных концентрациях катализатора  $Ckt$  предлагают использовать константы, приведенные к 1 н. или 1%- ному раствору кислоты:

$$k_N = k/C_N$$

$$k_{\%} = k/C$$

где  $k_N$  и  $k_{\%}$  – приведенные константы;  $C_N$ ,  $C$  – концентрация катализатора, выраженная через нормальность или массовое содержание, %.

В данной работе для учета влияния концентрации катализатора с помощью кинетической модели определяли приведенные (истинные) константы скорости стадий:

$$k_{ij} = k_{ij}^N \cdot Ckt$$

## Оценка погрешности результатов расчета

Степень достоверности аппроксимации кинетических данных для каждого вида моносахаридов оценивалась с помощью критерия детерминации  $R^2$ .

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_{k=1}^n (c_{ik}^e - c_{ik}^p)^2}{\sum_{k=1}^n (c_{ik}^e - s)^2}$$

где

$$s = \frac{\sum_{k=1}^n c_{ik}^e}{n}$$

## Результаты и обсуждение

Для моделирования кинетики образования моносахаридов использовались результаты анализа, полученные для температуры 190°C и концентрации сернистой кислоты 0,59% (табл.1), а именно содержание ксилозы, глюкозы, арабинозы и общего количества моносахаридов в гидролизатах пшеничной соломы.

Результаты моделирования выхода ксилозы приведены на рисунке 1.

Экспериментальные и расчетные кинетические зависимости концентраций ксилозы, глюкозы,

арабинозы и общего количества моносахаридов приведены на рисунке 2.

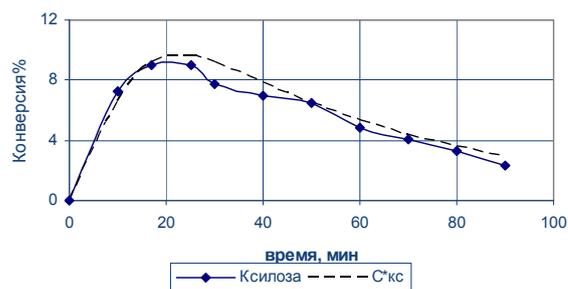


Рис. 1 - Экспериментальные и теоретические кинетические зависимости выхода ксилозы моносахаридов в процессе гидролиза пшеничной соломы при температуре 190°C и концентрации сернистой кислоты 0,59%

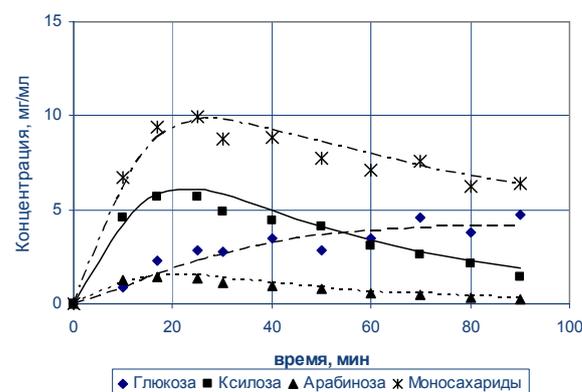


Рис. 2 - Экспериментальные и теоретические кинетические зависимости выхода моносахаридов в процессе гидролиза пшеничной соломы при температуре 190°C и концентрации сернистой кислоты 0,59%

В таблице 1 представлены приведенные к 1 н. раствору кислоты константы скорости гидролиза, скорости гидролиза промежуточных продуктов и распада моносахаридов, а также критерия  $R^2$ .

Таблица 1 - Приведенные константы скоростей ( $мин^{-1}$ ) и критерий  $R^2$

Моносахарид	к1	к2	к3	$R^2$
глюкоза	0,093	0,250	0,278	0,961
ксилоза	0,282	0,228	1,904	0,984
арабиноза	0,346	0,195	2,636	0,918

С помощью полученных для 1н. раствора кислоты констант скоростей были смоделированы результаты гидролиза связующих гликанов при концентрации кислоты 1,18%.

На рисунке 3 приведены теоретические кривые выхода моносахаридов.

Представляет интерес возможность прогнозирования выхода моносахаридов по данным измерения концентрации редуцирующих веществ в процессе гидролиза. С этой целью было получено уравнение регрессии концентрации моносахаридов

( $T=190^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{SO}_3}=0,59\%$ ) как функции концентрации редуцирующих веществ и времени:

$$Y = 2,7082 + 0,2931 \cdot X,$$

где  $Y$  – концентрация моносахаридов (мг/мл);  $X$  – концентрация редуцирующих веществ (мг/мл). Значения коэффициента  $R^2$  выше 0,92, а коэффициента корреляции  $r_{y-x} = 0,96$ .

Результаты аппроксимации приведены на рисунке 4.

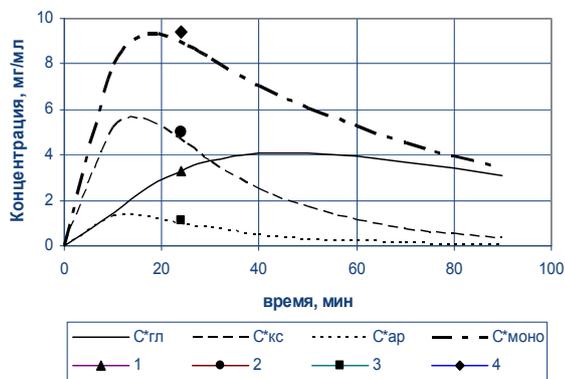


Рис. 3 - Теоретические кинетические зависимости выхода моносахаридов в процессе гидролиза пшеничной соломы при температуре  $190^{\circ}\text{C}$  и концентрации сернистой кислоты 1,18%: 1, 2, 3, 4 – соответственно экспериментальные значения концентраций глюкозы, ксилозы, арабинозы и общего количества моносахаридов

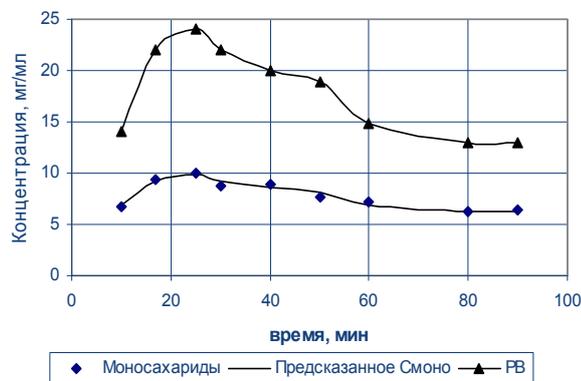


Рис. 4 - Аппроксимация концентрации моносахаридов по концентрации редуцирующих веществ

### Выводы

1. По экспериментальным данным процесса гидролиза пшеничной соломы при  $T=190^{\circ}\text{C}$ ;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_3}=0,59\%$  получены теоретические зависимости выхода ксилозы, глюкозы, арабинозы и общего количества моносахаридов в гидролизатах соломы.

2. Учтено влияние концентрации катализатора на скорость гидролиза полисахаридов различной природы и определены приведенные (истинные) значения констант скоростей отдельных стадий гидролиза.

3. С помощью полученных приведенных констант скоростей выполнен расчет теоретических кинетических зависимостей выхода моносахаридов в процессе гидролиза пшеничной соломы при  $T=190^{\circ}\text{C}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{SO}_3}=1,18\%$ .

4. Получено уравнение регрессии для прогнозирования выхода общего количества моносахаридов по данным измерения концентрации редуцирующих веществ.

### Литература

1. В.И. Сушкова, Г.И. Воробьева, Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. ДеЛи Принт, Москва, 2008. 216 с.
2. И.В. Логинова, В.М. Емельянов, Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, Вестник Казан. технол. ун-та, 15, 12, 102-104 (2012)
3. В.М. Емельянов, И.В. Логинова, Р.Т. Валеева, С.Г. Мухачев, Вестник Казан. технол. ун-та, 15, 12, 105-106 (2012)
4. Г.Н. Бровенко, Т.В. Гусельникова, Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1, 6-10 (1993)
5. С.Г. Мухачев, В.М. Емельянов, М.Ф. Шавалиев, Р.Т. Елчуев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов, А.М. Буйлин, Вестник Казан. технол. ун-та, 5, 21-26 (2009)
6. Р.М. Нуртдинов, С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, В.М. Емельянов, М.Ф. Шавалиев, И.В. Шагивалеев, И.А. Якушев, Вестник Казан. технол. ун-та, 2, 143-147 (2011)
7. Ю.А. Жданов, Г.Н. Дорофеевко, Практикум по химии углеводов. Высшая школа, Москва, 1973. 204 с.
8. Stephen S. Fry, *The growing plant cell wall: chemical and metabolic analysis*. Springer, New York, 1988. 121 p.
9. O.P. Gurjanov, N.N. Ibragimova, O.I. Gnezdilov, T.A. Gorshkova, Carbohydrate Polymers, 72, 719-729 (2008)
10. Ю.И. Холькин, Технология гидролизных производств. Лесная промышленность, Москва, 1989. 490 с.
11. N. Carpita, M. McCann, Biochemistry and molecular biology of plants. Am. Soc. of Plant Physiol, Rockville, p. 52-108 (2000)
12. И.И. Корольков, Перколяционный гидролиз растительного сырья. Лесная промышленность, Москва, 1978. 263 с.
13. В.И. Шарков, С.А. Сапотницкий, О.А. Дмитриева, И.Ф. Туманов, Технология гидролизных производств. Лесная промышленность, Москва, 1973. 408 с.

© М. В. Харина – асп., асс. каф. химической кибернетики КНИТУ, somariya@mail.ru; И. В. Логинова - канд. хим. наук, доц. той же кафедры, irinalog10@yandex.ru; В. М. Емельянов д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической кибернетики КНИТУ, emelianov@front.ru.