

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 трудногидролизуемых 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, гидрокси-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°C при избыточном давлении 0-1,2 МПа. Процесс гидролиза изучался в диапазоне температур 150-200°C. С целью увеличения реакционной способности пшеничную солому размалывали и фракционировали. Для экспериментов использовали фракцию соломы с размером частиц 1-3 мм, высушенную при 102°C 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 трудногидролизующих 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 легкогидролизующих 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 легкогидролизующих полисахаридов соломы, содержится в аморфной целлюлозе или глюкане со смешанным типом связей – характерном полисахариде злаков [11]. Исследование фракции легкогидролизующих 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 кислотном-каталитическом 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 скорости изменения концентраций веществ и представляет собой систему дифференциальных уравнений кинетики: , , Здесь w_j ($j=1,2,3$) – скорость соответствующей стадии реакции гидролиза: $w_1 = -k_{1i} \cdot [P_{ni}]$ $w_2 = k_{1i} \cdot [P_{ni}] - k_{2i} \cdot [D_{ni}]$ $w_3 = k_{2i} \cdot [D_{ni}] - k_{3i} [C_i]$ где k_{1i} ($i=1,2,3$) – константы скорости гидролиза; k_{2i} константы скорости гидролиза промежуточных продуктов D_{ni} (декстринов, олигосахаридов); k_{3i} – константы скорости превращений (распада) Концентрации моносахаридов при их полном гидролизе с учетом распада определяется по уравнению: , 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 $[C_i0] = \mu_i \cdot [P_{ni}0]$, где μ_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: где $[C_{эi}]$, $[C_{pi}]$ ($i=1,2,3$) – соответственно экспериментальные и расчетные значения концентраций моносахаридов. Учет влияния концентрации катализатора Скорость гидролиза β -D-(1 $\rightarrow$ 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: $k=a \cdot C_{kt} \cdot \lambda \cdot \delta$, где a –

относительная каталитическая активность кислоты; C_{kt} – концентрация кислоты в растворе; λ – относительный температурный коэффициент; δ – относительная реакционная способность полисахарида. Кислотность среды в реакции гидролиза обычно характеризуют произведением $a \cdot C_{kt}$. Для сравнения величин констант k при различных концентрациях катализатора C_{kt} 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: Оценка погрешности результатов расчета Степень достоверности аппроксимации кинетических данных для каждого вида моносахаридов оценивалась с помощью критерия детерминации R^2 . где Результаты и обсуждение Для моделирования кинетики образования моносахаридов использовались результаты анализа, полученные для температуры 1900C 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 1900C и концентрации сернистой кислоты 0,59% Рис. 2 - Экспериментальные и теоретические кинетические зависимости выхода моносахаридов в процессе гидролиза пшеничной соломы при температуре 1900C 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	k_1	k_2	k_3	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 ($T=1900C$; $CH_2SO_3=0,59\%$) 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 1900С 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 $T=1900^{\circ}\text{C}$; $\text{CH}_2\text{SO}_3=0,59\%$ 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 $T=1900^{\circ}\text{C}$; $\text{CH}_2\text{SO}_3=1,18\%$. 4. Получено уравнение регрессии для прогнозирования выхода общего количества моносахаридов по данным измерения концентрации редуцирующих веществ