

УДК 54.061: 54.062: 542.61: 542.973

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ДИНАМИКУ СОДЕРЖАНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД

*Т. М. Гребенкина*

*Медицинский университет «РЕАВИЗ», Самара, Россия*

В статье представлены сведения по изучению кинетики процесса гидролиза для установления оптимальных условий определения глюкозы в присутствии кислотных катализаторов. В качестве объектов исследования использовали остатки древесной массы хвойных пород после переработки сырья. Гидролиз осуществляли при атмосферном давлении, температуре 100 °С в течение 5 часов. В качестве катализаторов использовали 2н хлороводородную и 2н ортофосфорную кислоты. Содержание глюкозы в гидролизатах устанавливали методом хроматографии в тонком слое с последующим денситометрическим детектированием. Общее содержание свободных углеводов определяли спектрофотометрическим методом с пикриновой кислотой в пересчете на глюкозу. Расчет степени конверсии древесной массы осуществляли после её высушивания при 103 °С до постоянного веса. Исследования показали, что через 1 час процесса гидролиза содержание глюкозы в присутствии 2н хлороводородной кислоты было в 5,5 раза больше, чем в присутствии 2н ортофосфорной и продолжало накапливаться в последующие два часа. Дальнейшее ведение гидролиза не установило существенного изменения в накоплении целевого продукта. В результате экспериментов были рассчитаны эффективные константы скорости образования глюкозы и степень конверсии древесной массы хвойных пород в присутствии 2н хлороводородной и 2н ортофосфорной кислот. Показано, что процесс гидролиза при 100 °С в присутствии 2н хлороводородной кислоты является оптимальным через 3 часа от начала реакции. Анализ влияния продолжительности кислотного гидролиза биополимеров на примере древесной массы хвойных пород подтвердил возможность осуществления управляемого процесса с целью получения целевого мономера – глюкозы.

**Ключевые слова:** глюкоза, общие свободные углеводы, кислотный гидролиз, кинетика.

### Введение

В условиях повышения требований к рациональному использованию возобновляемых природных ресурсов возникает необходимость эффективного применения и внедрения на различных стадиях производства остатков и отходов, образующихся в процессах переработки сырья [6]. Древесина – это дешевый возобновляемый, экологически чистый материал, обладающий антиаллергенными свойствами, один из основных стратегических запасов России, который используется во многих отраслях: строительство, создание конструкций, в качестве сырья для изготовления связующих композитов. Известно, что процессы химической переработки древесины включают гидролиз, делигнификацию, экстракцию, пиролиз, в результате чего получают различные вещества. В частности, при переработке древесины гидролизом получают глюкозу, этанол, органические кислоты, фурфурол и его производные.

Самый распространенный природный мономер – глюкоза – образуется в результате фотосинтеза и, участвуя в биохимических реакциях, синтезирует биополимеры, одна из функций которых обеспечивать механическую прочность растительных тканей. Глюкоза и её изомеры используются в качестве сырья для получения глюкозного сиропа, продуктов для спортсменов, кормовых добавок, аскорбиновой кислоты, сорбита, ветеринарных препаратов, производства этилового спирта, лимонной, молочной и леулиновой кислот. Основной способ получения глюкозы из растительного сырья – гидролиз, который может осуществляться в присутствии ферментативных [8], кислотных и щелочных катализаторов. В гидролизной промышленности

применяются методы кислотно-каталитического воздействия [4, 7], которые требуют энергетических затрат. В промышленных масштабах гидролиз древесной массы осуществляется в присутствии 0,4–0,7 % серной кислоты при температуре 180–190 °С и давлении 0,6–1,5 МПа [5].

Изучение влияния различных катализаторов на процессы гидролиза биополимеров продолжает оставаться актуальным, поскольку важно не только получение целевого продукта, но и рациональный подход к процессам энерго- и ресурсосбережения.

Цель работы: изучить влияние кислотных катализаторов на динамику содержания глюкозы в процессе гидролиза древесной массы хвойных пород.

### Материал и методы

*Образцы для исследования.* Отходы древесной массы хвойных пород. Аналитическую пробу сырья измельчали до размера частиц 2–4 мм.

*Кинетические измерения* проводили от 1 до 5 ч при 100 °С, подвергая гидролизу по 5 г подготовленного материала в 100 мл 2 н растворов хлороводородной и ортофосфорной кислот. Отбор гидролизатов проводили через каждый час. Расчеты кривых осуществляли с применением методов математической статистики [3].

*Определение конверсии древесной массы.* Негидролизованную древесную массу промывали дистиллированной водой, высушивали при 103 °С до постоянного веса, рассчитывали степень конверсии. *Общее содержание свободных углеводов* определяли спектрофотометрическим методом с антроновым реактивом в пересчете на глюкозу по ОФС.1.2.3.0019.15 Определение сахаров спектрофотометрическим методом [2].

*Определение глюкозы* осуществляли методом хроматографии в тонком слое с однократным одномерным элюированием и последующим денситометрическим детектированием при помощи программного обеспечения «ДенСкан-04». *Метрологическую обработку* результатов экспериментов осуществляли с помощью программы Microsoft Excel 2010.

### Результаты и их обсуждение

Каталитические свойства 2н HCl и 2н H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> изучены при атмосферном давлении, температуре 100°С и постоянном перемешивании 15 об/с в интервале времени от 1 до 5 часов.

Динамика содержания глюкозы в зависимости от влияния катализатора и продолжительности гидролиза показала, что через 1 час процесса содержание мономера в присутствии 2н HCl было в 5,5 раза больше, чем в присутствии 2н H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В последующие 2 часа накопление глюкозы продолжало увеличиваться в присутствии обоих катализаторов. После 3-х часов от начала гидролиза содержание глюкозы существенно не менялось, но в присутствии 2н HCl она извлекалась легче, т. к. ее концентрация была в 1,5 раза больше, чем в присутствии 2н H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (рис. 1).

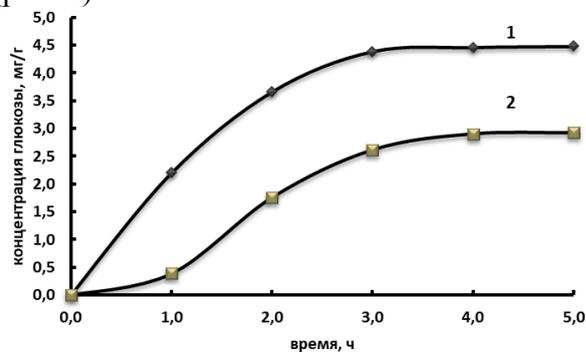


Рисунок 1 – Влияние продолжительности гидролиза и катализатора на концентрацию целевого мономера (глюкозы)

Примечание: 1. HCl 2. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

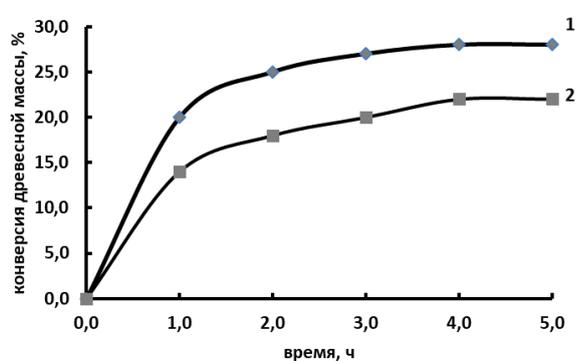


Рисунок 2 – Влияние продолжительности гидролиза и катализатора на конверсию древесной массы хвойных пород

Примечание: 1. HCl; 2. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Показано, что кинетические зависимости концентрации глюкозы имеют вид, характерный для реакций псевдопервого порядка. Реакции с участием двух реагентов, протекающие по законам не второго, а первого порядка относят к псевдомолекулярным [1]. К этому типу причисляют и реакция гидролиза полисахаридов.

Обнаружено, что степень конверсии древесной массы в присутствии 2н HCl была выше, чем с 2н H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и менялась в течение процесса от 20 до 28 % мас. и от 14 до 22 % мас., соответственно (рис. 2). Константы скоростей образования глюкозы в присутствии 2н HCl и 2н H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> определяли как значение тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах  $\ln[m_{\infty}/(m_{\infty}-m_t)] - f(t)$ , где  $m_{\infty}$  - масса глюкозы после проведения гидролиза в течение 5 часов,  $m_t$  - масса глюкозы в момент времени  $t$  [3] (рис. 3).

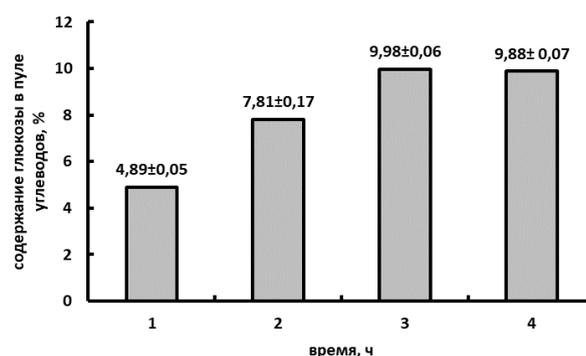
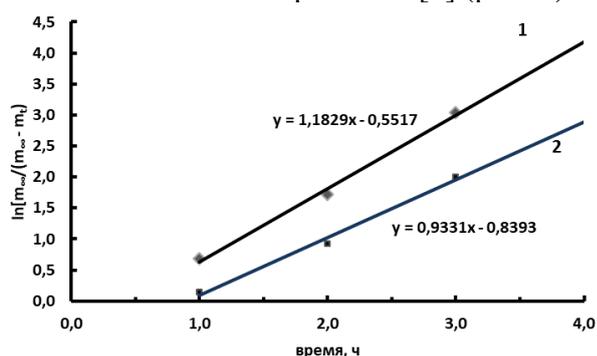


Рисунок 3 – Влияние продолжительности гидролиза на логарифм относительной массы

Примечание: 1. HCl 2. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Рисунок 4 – Влияние продолжительности гидролиза в присутствии 2н HCl на концентрацию мономера в общем содержании свободных углеводов

В результате установлено, что эффективная константа скорости образования глюкозы в присутствии 2н HCl в 1,2 выше, чем в присутствии 2н H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (таблица 1).

Таблица 1

Эффективные константы скорости реакций гидролиза глюкозы ( $k_{эф}$ ) в зависимости от кислотного катализатора

Наименование катализатора	$k_{эф}, c^{-1}$
2 н HCl	$0,021 \pm 0,001$
2 н H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$0,017 \pm 0,001$

Динамика накопления извлечений глюкозы показала, что каталитическая активность ортофосфорной кислоты меньше соляной. Это можно объяснить тем, что полная диссоциация трехосновной кислоты происходит только на первой ступени, поэтому степень диссоциации ее молекул с образованием ионов водорода меньше, чем одноосновной хлороводородной кислоты.

Дальнейшее изучение процесса гидролиза древесной массы происходило только с применением катализатора 2н HCl. Установлено, что концентрация глюкозы в пуле общего содержания свободных углеводов, измеренных спектрофотометрически, увеличивалась в течение 3 часов до 9,98 %. Дальнейшее ведение гидролиза не влияло на извлечение глюкозы, которое составило 9,88 %. (рис. 4).

Таким образом, при ведении гидролиза древесной массы хвойных пород в условиях атмосферного давления, температуре 100°C и постоянном перемешивании, значения концентрации целевого мономера (глюкозы), его эффективной константы образования и степени конверсии древесной массы в присутствии 2н HCl были выше, чем в присутствии 2н H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## Выводы

Изучено влияние продолжительности гидролиза древесной массы хвойных пород в присутствии 2н HCl и 2н H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Оптимальным является процесс гидролиза при 100 °С в течение 3 часов в присутствии 2н HCl. Анализ влияния продолжительности кислотного гидролиза биополимеров на примере древесной массы хвойных пород подтвердил возможность осуществления управляемого процесса с целью получения целевого мономера с перспективой разработки технологии получения кристаллической глюкозы.

## Библиографический список

1. Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. - 3-е изд., перераб. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 272 с.
2. Общая фармакопейная статья ОФС.1.2.3.0019.15 Определение сахаров спектрофотометрическим методом [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-2-3-0019-15-opredelenie-saharov-spektofotometrisheskim-metodom/> (дата обращения: 10.05.2024).
3. Олиференко Г.Л., Иванкин А.Н., Жилин Ю.Н., Прошина О.П., Зарубина А.Н., Вострикова Н.Л., Куликовский А.В., Бабурина М.И. Кинетика кислотной трансформации природных полисахаридов древесной биомассы в моносахара для получения кормовых добавок и микробиологических сред // Лесной вестник / Forestry Bulletin. 2017. Т. 21. № 6. С. 61-67.
4. Сушкова В.И., Воробьёва Г.И., Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. М: Дели принт, 2008. 216 с.
5. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная промышленность, 1989. 495 с.
6. Цховребов Э.С. Ресурсосбережение: основные этапы становления, теории и методы, тенденции и перспективы развития в промышленности и строительной индустрии России // Вестник МГСУ. 2020. Т. 15. № 1. С. 112-158.
7. Шарков В.И., Сапотницкий С.А., Дмитриева О.А., Туманов И.Ф. Технология гидролизных производств. М: Лесная промышленность, 1973. 408 с.
8. Revin V., Atykyan N., Zakharkin D. Enzymatic hydrolysis and fermentation of ultradispersed wood particles after ultrasonic pretreatment // Electronic Journal of Biotechnology, 2016. Vol. 20. P. 14-19.