

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА «АВТОГИДРОЛИЗ–ВЗРЫВ»

А.Н. Трофимов, А.М. Белоусов

Конверсия целлюлозосодержащего материала - одна из ключевых проблем химии получения новых препаратов широкого спектра использования, а также служит основой при создании энергетических установок, использующих возобновляемые биоэнергоресурсы.

Анализ перспективных направлений трансформации растительного материала описанных в [1], показал, что каждый из процессов, таких как термолиз [2], радиолиз [3], автогидролиз - взрыв [4] и т.д. имеет свои достоинства и недостатки. Однако, наиболее соответствующим современным требованиям, а именно: малые энергозатраты, безотходность, увеличение выхода и повышение качества промежуточных и целевых продуктов, минимизация использования агрессивных сред, является автогидролиз - взрыв. Сущность его заключается в воздействии на целлюлозную массу комплекса параметров "давление-температура" в присутствии водяного пара с последующим дросселированием (резким сбросом давления). Такая обработка ведёт к деполимеризации ангидридопентоз и создаёт условия для проведения наиболее полного ферментативного гидролиза [5].

В целях проверки такого метода в лабораторных условиях нами сконструирован и

изготовлен аппарат, позволяющий получать образцы продукта в разных режимах. Он представляет собой герметичный металлический сосуд автоклавного типа с крышкой, в которую помещается разрывная мембрана определённой толщины. Аппарат снабжён электрообогревателем, манометром давления и камерой-приёмником.

Принцип действия: навеску исходной соломы определённой степени влажности помещают в перфорированную гильзу, которая помещается внутрь аппарата, под крышку которого помещают разрывную мембрану, герметизируют аппарат и помещают его в камеру-приёмник. Включив обогрев, нагревают содержимое аппарата. При этом внутри него создаётся давление за счёт образования водяного пара. Мембрана, рассчитанная на определенное давление, по достижении заданного режима срезается острыми краями крышки. Происходит резкий сброс давления до атмосферного. Реактивная струя пара через сопло в крышке выносит содержимое аппарата в камеру-приёмник. При этом жидкость, находящаяся в межфибрильных пространствах растительного волокна, прорывает их, увеличивая поверхность последних. В таблице 1 приведены результаты серии опытов, проведённых в разных режимах.

Таблица 1

Изменения структуры образцов соломы в зависимости от давления и температуры

№	Р, атм	Т, °С	Внешние изменения растительного волокна	Содержание, % с.в.	
				Клетчатка	Сахара
			Исходный образец	46,75	0,20
1	3,0	135	без видимых изменений	46,55	1,36
2	5,5	150	слабое изменение цвета	43,80	1,85
3	10,0	180	изменения, видимые под микроскопом	42,08	3,50
4	12,0	195	изменения, наблюдаемые визуально	41,05	4,06
5	20,0	210	коричневый цвет	39,85	5,50
6	27,0	228	тёмно-коричневый цвет	35,50	7,60
7	34,0	240	обугливание	-	-

Из данных таблицы 1 видно, что с возрастанием параметров давление и температура происходят структурные изменения растительного волокна: содержание клетчатки снижается, водорастворимых сахаров - увеличивается, волокна становятся мягкими, поверхность более развита, цвет изменяется от

светло-жёлтого до тёмно-коричневого. При микроскопировании полученного образца видна разрыхлённая структура волокна и сконденсированные капельки тёмно-коричневого лигнина. При энзиматических испытаниях образцов получены результаты, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Влияние обработки соломы методом автогидролиза - взрыва на скорость ферментативного гидролиза

Субстрат	Время гидролиза, час	Концентрация редуцирующих веществ, %	Концентрация глюкозы, %
1 Нативная солома	0	0,001	0
	1	0,200	0,05
	2	0,283	0,13
	3	0,500	0,26
2 Солома, обработанная автогидролизом-взрывом (давление в атмосферах)			
3	0	0,001	0
	1	0,173	0,06
	2	0,376	0,16
	3	0,553	0,33
10	0	0,012	0
	1	0,203	0,13
	2	0,758	0,26
	3	0,939	0,33
12	0	0,019	0
	1	0,229	0,23
	2	0,941	0,40
	3	1,020	0,42
17	0	0,090	0
	1	0,428	0,10
	2	0,581	0,24
	3	0,671	0,26
20	0	0,022	0
	1	0,500	0,10
	2	0,616	0,40
	3	0,696	0,40

Примечание: гидролиз проводился препаратом целлюлаз "Озонука" (S=2,0%; E_D=0,5%)

Из представленных данных таблицы 2 видно, что наиболее существенным энзиматическим эффектом обладают образцы соломы, полученные при 10-12 атм (концентрация Р.В.=0,939-1,020%).

По сравнению с исходной соломой чувствительность образцов, полученных при 10-12 атм, увеличилась более чем в 2 раза. Образцы, полученные при более высоких дав-

лениях, оказались менее чувствительными к целлюлазам, по-видимому, за счёт присутствия ингибиторов ферментативного гидролиза, одним из которых является фурфурол, а также оксиметилфурфурол. Эти соединения отчётливо проявились в виде двух пиков в УФ - спектре (278 и 320 нм соответственно). Концентрация фурфурола в различных образцах приведена в таблице 3.

Таблица 3

Концентрация фурфурола в образцах, обработанных автогидролизом - взрывом при разных режимах

№ образца	Давление	Концентрация фурфурола, (вес. %)*10 ⁴
исходный		4,6
1	2	4,4
2	5	4,0
3	10	2,9
4	12	2,2
5	17	5,4
6	20	6,2

Из данных таблицы 3 видно, что образцы 3 и 4 с самым низким содержанием фурфурола (2,9; 2,2%) оказались наиболее чувствительными к целлюлазам.

Основываясь на приведенных выше результатах, можно сказать, что процесс "автогидролиз - взрыв" позволяет снять с целлюлозных волокон инкрустирующий барьер, каким в нативной соломе является лигнин, что в свою очередь обеспечивает доступность "атакующих" ферментов к полимерному волокну. Таким образом, резкий сброс давления (автогидролиз – взрыв) может служить базовым методом глубокой переработки растительного сырья при получении новых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Огарков, О.И. Киселёв, В.А. Басков // Биотехнология, 1985.- №3.-с. 1-15.
2. Energy from Biomass. Soler Energy R. in European Community, / ED₅. Palt W. Classic. – Dorde clot / Boston / Lancaster: D. Reidel Publ. Comp. 1992.
3. Trumps G. – Nuclear techniques far assessing and improving feeds – Vienna: lutern Atomic. En-ergy Ageney, 1983, p 203-255.
4. Clechlein H.E. // iotechnology, Aud.-1994. 1, p. 43-62.
5. Lipinsky E.Y. – In.: Hydrolysis of Cellulose: Mechanism of Enzymatic and Acid Catalysis, ser 181 American Chemical Soc., 2000, p.1-53.