

Karina MICHALSKA¹, Krystian MIAZEK², Liliana KRZYSTEK², Stanisław LEDAKOWICZ²

e-mail: karina.michalska@iw.lodz.pl

¹Instytut Włókiennictwa, Łódź

²Katedra Inżynierii Bioprocusowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Hydroliza materiału roślinnego z gatunku *Miscanthus giganteus* pod wpływem termochemicznej obróbki

Wprowadzenie

W ostatnim dziesięcioleciu wyraźnie zaobserwować można wzrastające zainteresowanie materiałem lignocelulozowym jako potencjalnym źródłem paliw odnawialnych i ekologicznych. Na całym świecie budowane są instalacje wytwarzające biogaz czy bioetanol z pozostałości roślinnych oraz roślin energetycznych. Aby jednak obniżyć koszty procesu fermentacji, wciąż poszukuje się najtańszych i najbardziej efektywnych metod hydrolizy związków wielkocząsteczkowych tworzących strukturę biomasy zielonej. Dużą uwagę przywiązuje się przy tym do poznania kinetyki procesu w celu zwiększenia jego wydajności i optymalizacji.

Jednym z trzech głównych składników budulcowych roślin wykorzystywanych obecnie w ekotechnologiach jest hemiceluloza [1, 2]. Bezpośredni produkt jej hydrolizy – pięciowęglowy cukier, ksyloza – znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle: najczęściej jako substrat przy wytwarzaniu ksylitolu oraz potencjalne źródło węgla przyswajalnego przez bakterie w produkcji bioetanolu [1–3]. Ksylitol wykorzystywany jest głównie jako słodzik w żywności dla diabetyków, w kosmetyce oraz przemyśle farmaceutycznym [3].

Jedną z prostszych metod hydrolizy hemicelulozy jest oddziaływanie na biomasę roztworami słabych kwasów w podwyższonej temperaturze. Dane literaturowe wskazują, że ten sposób przetwarzania wstępnego pozwala uzyskać bardzo wysoki stopień konwersji hemicelulozy [1, 2]. Umożliwia to nie tylko odzyskanie znacznych ilości ksylozy, ale zwiększa również dostępność celulozy dla enzymów w procesie fermentacji metanowej [1, 4].

Spośród wielu gatunków roślin energetycznych dużą popularnością cieszy się *Miscanthus giganteus*. Jest to roślina ciepłolubna, szybko rosnąca, o dużej wartości opałowej. Rośliny te osiągają wysokość nawet do 4 metrów [5], a duży przyrost biomasy jaki je charakteryzuje, wynika ze szczególnie efektywnego szlaku metabolicznego C4. Plon suchej biomasy *Miscanthusa* wynosi 25 ton z hektara [6].

Celem niniejszej pracy było zbadanie kinetyki kwaśnej hydrolizy roślin z gatunku *Miscanthus giganteus* w zależności od temperatury i stężenia roztworu kwasu siarkowego oraz wyznaczenie stałych kinetycznych tego procesu.

Materiały i metody

Przygotowanie materiału roślinnego

Surowy materiał roślinny z gatunku *Miscanthus giganteus*, pochodzący z upraw IUNiG – PIB Puławy, został zmielony w celu uzyskania trocin o wymiarach 0,1–1 mm. Rozdrobniony materiał został poddany ekstrakcji 96% alkoholem etylowym w aparacie Soxhleta zgodnie z normą PN-92/P-50092.

Obróbka termochemiczna

Naważkę 1,5 g zmielonego, wyekstrahowanego i wysuszonego do stałej masy w temperaturze 45°C, materiału roślinnego z rodzaju *Miscanthus* nasycano 20 ml roztworu kwasu siarkowego o stężeniach 3, 5 i 7% [% wag]. Mieszaninę umieszczano w łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną i poddawano obróbce termochemicznej w temperaturze 85, 90 i 95°C. Próbkę po określonym czasie (30, 60, 90, 120 i 150 min.) chłodzono, a następnie odwirowywano w wirówce z szybkością 5000 obr/min przez 10 minut.

Metody analityczne

Otrzymane hydrolizaty poddawano analizie na zawartość ksylozy przy wykorzystaniu wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej (HPLC). Cukry rozdzielano na kolumnie *Bio-rad Aminex HPLX-87H* (temperatura kolumny = 60°C) z zastosowaniem eluentu 0,01N H₂SO₄ o przepływie 0,6 ml/min.

Model kinetyczny

Spotykane w literaturze modele kinetyczne rozkładu hemicelulozy pod działaniem rozcieńczonego kwasu wskazują na to, że są to nieodwracalne reakcje pseudopierwszego rzędu [1–4, 7–9]. Z danych literaturowych wynika, że podczas takiej hydrolizy hemiceluloza ulega degradacji do ksylozy, a następnie, wraz z upływem czasu, otrzymuje się dalsze produkty rozkładu, np. furfural. Obie reakcje: powstawania i degradacji ksylozy podczas hydrolizy kwaśnej uwzględniane są w modelach kinetycznych [1–3, 7, 8, 10, 11].

W przeprowadzonych przez nas badaniach nie zaobserwowano jednak spadku stężenia ksylozy w czasie, wraz ze wzrostem temperatury czy stężenia kwasu. Oznacza to, że nie osiągnięto odpowiednich warunków umożliwiających zajście reakcji degradacji ksylozy. W związku z tym wyznaczony przez nas model kinetyczny obejmuje wyłącznie etap formowania ksylozy. Najprościej można go przedstawić według schematu:



gdzie k_1 jest stałą szybkości reakcji formowania ksylozy [min^{-1}].

Bilans masowy dla tego procesu można przedstawić za pomocą równania:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 C_H \quad (2)$$

gdzie C [g/L] jest stężeniem ksylozy, a C_H [g/L] jest stężeniem hemicelulozy.

Przy założeniu, że:

$$C_{H0} = C_{\max} - C_0 \quad (3)$$

oraz:

$$C_{Ht} = C_{\max} - C_t \quad (4)$$

gdzie C_{\max} – maksymalne stężenie ksylozy w hydrolizacie [g/L], C_t – stężenie ksylozy w hydrolizacie [g/L] w czasie t , C_0 – początkowe stężenie ksylozy w hydrolizacie [g/L], C_{H0} – początkowe stężenie hemicelulozy [g/L], C_{Ht} – stężenie hemicelulozy [g/L] w czasie t , scałkowanie równania (2) pozwala wyznaczyć stałą szybkości reakcji k_1 :

$$\ln \frac{C_{\max} - C_t}{C_{\max} - C_0} = -k_1 t \quad (5)$$

gdzie t – czas reakcji [min].

Stała szybkości reakcji k_1 jest funkcją temperatury i czasu zgodnie z równaniem *Arrheniusa*:

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (6)$$

gdzie A_1 – współczynnik przedwykładniczy [min^{-1}], E_1 – energia aktywacji dla reakcji formowania ksylozy [kJ/mol], R – stała gazowa [kJ/mol K], T – temperatura [K].

Uzależniając dodatkowo szybkość reakcji od stężenia kwasu użytego do hydrolizy współczynnik A_1 można wyrazić wzorem:

$$A_1 = k_{01} C_k^m \quad (7)$$

gdzie k_{01} jest współczynnikiem przedwykładniczym [min^{-1}], C_k jest stężeniem kwasu [% wag], m – wykładnikiem stężenia kwasu [1–4, 9–11].

Ostateczne stałe kinetyczne uzyskuje się z równania:

$$k_1 = k_{01} C_k^m \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (8)$$

będącego przekształceniem równań (6) i (7).

Wyniki i dyskusja

Na podstawie otrzymanych podczas eksperymentów stężeń uwolnionej do hydrolizatów ksylozy sporządzono wykresy zależności (5) dla stałego stężenia kwasu. Następnie, metodą regresji liniowej (*Microsoft Excel*), wyznaczono cząstkowe stałe szybkości reakcji k_i . W tab. 1 przedstawiono otrzymane wartości stałych k_i wraz ze współczynnikami korelacji R^2 .

Tab. 1. Stałe szybkości reakcji oraz współczynniki korelacji dla hydrolizy kwaśnej roślin z rodziny *Miscanthus*

C_k [% wag]	T [K]	k_i [min^{-1}]	R^2
3	358	$0,81 \cdot 10^{-3}$	0,947
	363	$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,955
	368	$2,74 \cdot 10^{-3}$	0,983
5	358	$2,04 \cdot 10^{-3}$	0,977
	363	$4,07 \cdot 10^{-3}$	0,989
	368	$6,23 \cdot 10^{-3}$	0,980
7	358	$3,30 \cdot 10^{-3}$	0,972
	363	$5,28 \cdot 10^{-3}$	0,965
	368	$7,03 \cdot 10^{-3}$	0,979

Dane wyjściowe, które posłużyły do wyznaczenia parametrów równania (8) stanowiły: temperatura [K], stężenie kwasu [% wag] oraz stała szybkości reakcji k_i [min^{-1}]. Dopasowania modelu kinetycznego i estymację wartości parametrów kinetycznych dokonano z wykorzystaniem procedury optymalizacyjnej wbudowanej w program *Easy-fit* (*Schittkowski*, Niemcy).

Otrzymane wartości współczynnika przedwykładniczego k_{01} [min^{-1}], energii aktywacji E [kJ/mol] oraz wykładnika stężenia kwasu m podano w tab. 2.

Tab. 2 Parametry równania kinetycznego dla kwaśnej hydrolizy roślin z rodziny *Miscanthus*

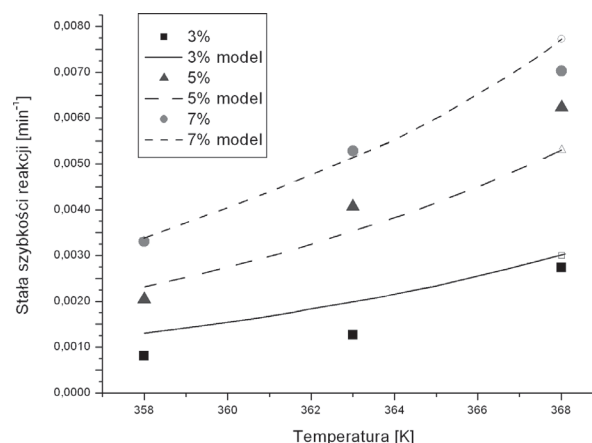
k_{01} [min^{-1}]	$1 \cdot 10^{12}$
E [kJ/mol]	90,32
m [-]	1,118

Dane eksperymentalne oraz przewidziane modelem kinetycznym porównano i zamieszczono na rys. 1.

Model matematyczny wyznaczony podczas badań dobrze odzwierciedla kinetykę procesu dla zbadanego zakresu czasów procesu. Potwierdza on fakt, że wraz ze wzrostem temperatury i stężenia kwasu szybkość reakcji hydrolizy rośnie, a maksymalne stężenie ksylozy osiągnięte jest w krótszym czasie.

Energia aktywacji reakcji uwalniania ksylozy pod działaniem kwasu w podwyższonej temperaturze jest stosunkowo niewielka, co jest szczególnie ważnym argumentem podczas podejmowania decyzji związanych z wyborem surowca dla przemysłowych celów procesowych.

Otrzymane parametry: współczynnik przedwykładniczy $k_{01} = 1 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1}$, energia aktywacji $E = 90,32 \text{ kJ/mol}$ oraz wykładnik $m = 1,118$ są zbliżone z parametrami modeli przedstawianymi w literaturze [2, 4, 7, 8, 10, 11]. Występujące różnice wynikać mogą z innej struktury i budowy chemicznej biomasy wykorzystywanej do badań, co może mieć wpływ na oddziaływanie z kwasem lub jego neutralizację podczas hydrolizy



Rys. 1. Eksperymentalne i przewidywane modelem matematycznym stałe szybkości reakcji w zależności od temperatury

[7, 8, 10]. Konieczne są dalsze eksperymenty w celu weryfikacji otrzymanego modelu.

Wnioski

Parametry kinetyczne procesu hydrolizy są bez wątpienia istotną informacją przy projektowaniu i wdrażaniu technologii opartych na wykorzystywaniu produktów hydrolizy. Model matematyczny wyznaczony w badaniach pozwala przewidzieć stężenie ksylozy w różnych warunkach prowadzenia reakcji. Umożliwia on także optymalizację procesu, co może znacznie obniżyć jego koszty. Ponadto pozwala dobrać odpowiedni surowiec w celu zwiększenia wydajności reakcji.

Wyniki przedstawione w tej pracy pokazują, że reakcja hydrolizy kwaśnej rośliny z rodziny *Miscanthus* podlega prawu *Arrheniusa*: wzrost temperatury zwiększa szybkość reakcji. Stosunkowo niewielka energia aktywacji ($E = 90,32 \text{ kJ/mol}$) czyni zaś *Miscanthus* niezwykle cennym surowcem dla branży energetyki ekologicznej, farmaceutycznej czy chemicznej.

Uzyskany model kinetyki reakcji hydrolizy zostanie rozbudowany w toku kolejnych badań o człon odpowiadający za degradację ksylozy. Umożliwi to takie zoptymalizowanie procesu, by uniknąć strat produktu głównego przy jednoczesnej maksymalizacji wydajności reakcji hydrolizy.

LITERATURA

- [1] J. Jensen, J. Morinelly, A. Aglan, A. Mix, D. R. Shonnard: *Environ. Energ. Eng.* **54**, nr 6 (2008).
- [2] B. P. Lavarack, G. J. Griffin, D. Rodman: *Biomass Bioenergy*. **23** (2002).
- [3] S. H. A. Rahman, J. P. Chounhury, A. L. Ahmad: *Biochem. Eng. J.* **30** (2006).
- [4] S. Ch. Yat, A. Berger, D. R. Shonnard: *Biores. Technol.* **99** (2008).
- [5] J. Eitzinger, C. Kossler: *Theor. Appl. Climatol.* **71**, nr 3, 4 (2002).
- [6] I. Lewandowski, J. C. Clifton-Brown, B. Andersson, G. Basch, D.G. Christian, U. Jørgensen, M. B. Jones, A. B. Riche, K. U. Schwarz, K. Tayebi, F. Teixeira: *Argon. J.* **95** (2003).
- [7] E. V. Canettieri, G. J. M. Rocha, J. A. Carvalho, Jr, J. B. A. Silva: *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007).
- [8] R. Aguilar, J. A. Ramirez, G. Garrote, M. Vázquez: *J. Food. Eng.* **55** (2002).
- [9] S. E. Jacobsen, Ch. E. Wyman: *Appl. Biochem. Biotechnol.* **84-86** (2000).
- [10] N. E-Saraçoğlu, S. F. Mutlu, G. Dilmaç, H. Çavuşoğlu: *Biores. Technol.* **65** (1998).
- [11] A. Esteghlalian, A. G. Hashimoto, J. J. Fenske, M. H. Penner: *Biores. Technol.* **59** (1997).

Badania były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego zamawianego nr PBZ-MNiSW-1/3/2006.

Autorzy dziękują dr hab. inż. M. Bizukojćowi za udostępnienie programu *Easy-fit* [Schittkowski, Niemcy] do obliczeń modelowych.