



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ЦЕЛУЛОЗА, ХАРТИЯ И ПОЛИГРАФИЯ”

инж. Николай Асенов Яворов

**Получаване на захари за биоетанол от бързорастящи
дървесни видове**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 5.10. Химични технологии

(Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства)

Научен ръководител: доц. д-р инж. Иво Вълчев

Научно жури:

1. проф. д-р инж. Санчи Ненкова – председател, рецензент
2. проф. д-р инж. Панайот Панайотов – рецензент
3. доц. д-р инж. Евда Петкова – становище
4. доц. д-р инж. Евстати Видимски – становище
5. доц. д-р инж. Иво Вълчев – становище

София, 2018

Дисертационният труд е написан на 92 страници, съдържа 37 фигури, 20 уравнения и 12 таблици. Цитирани са 206 източника. Номерата на фигурите, уравненията и таблиците в автореферата не съответстват на тези в дисертацията.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедрен съвет на научното звено на катедра „Целулоза, хартия и полиграфия”, състояло се на 26.02.2018 г. с протокол № 741/26.02.2018 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 14.06.2018 г. от 14.00 часа в зала 424, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

Използването на биогенни ресурси за производство на биогорива (биоетанол, биодизел) и химикали е тенденция в световен мащаб. Различни широкодостъпни суровини – култури с високо съдържание на нишесте, лигноцелулозни материали, водорасли и други се изследват като потенциални възобновяеми източници, следствие от стремежа за достигане на целите за устойчивост, като същевременно се поддържат високи стандарти за качество на живот. Причините за тази тенденция могат да се намерят и в необходимостта от замяна на изкопаемите ресурси, свързани със замърсяването на околната среда, достъпност и геополитически стратегии, докато същевременно се посреща и предизвикателството на непрекъснатото увеличаване на населението на планетата.

В резултат на влияние на климатичните и почвените условия върху суровинния добив и непрекъснатият дебат в много страни относно използването на хранителни култури при производството на биоетанол, като захарна тръстика (Бразилия), царевично зърно (САЩ) и други, лигноцелулозната биомаса е идентифицирана като алтернативна суровина за производството на този тип гориво, означено като второ поколение биоетанол. Получаването на биоетанол на основата на лигноцелулозна биомаса по същество е широкоспектърна област, в която изследванията понастоящем се извършват в различни направления, с акцент върху биокатализа, подобряване на процеса, валоризация на изходната суровина, наред с други важни етапи, даващи тласък на производствения процес.

Лигноцелулозната биомаса се характеризира като възобновяем енергиен източник с непрекъснато нарастващо значение за енергоснабдяването в близко бъдеще, в глобален мащаб. Интерес за енергийно потребление представлява биомасата с лигноцелулозен състав от селското и горското стопанства, в т.ч. дървесина, слама и одървени стъбла на различни земеделски култури. Перспективна насока за суровинно обезпечаване на производството на биогорива е създаването на плантации от бързорастящи дървесни видове като върба, топола, акация, евкалипт, пауловния и други.

В съответствие с Националната дългосрочна програма за насърчаване използването на биомаса за периода 2008-2020 г. и световните тенденции, е необходимо да се изследва възможността за получаване на ферментируеми захари за

биоетанол на основата на отглеждани в насаждения бързорастящи дървесни видове в Р България.

Ефективното усвояване на потенциала на този ресурс, се отнася до изграждане на профилна характеристика на дървесните видове, разработване на подходящи техники за предварително третиране, установяване на високоактивни продуценти на целулолитични ензими и други. За оптимизиране на биоконверсията на лигноцелуозна биомаса, е необходимо да се определят общите закономерности и различия на процесите.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящата дисертационна работа е да се изследва процеса на получаване на захари за биоетанол от дървесина на бързорастящи дървесни видове, отглеждани на територията на Р България, посредством паро-взривно и ензимно третиране, и анализиране на общите закономерности и ефективност на процесите.

За постигане на тази цел е необходимо да се решат следните задачи:

1. Определяне на химичния състав на дървесината на изследваните бързорастящи дървесни видове от сем. Salicaceae (върба и топола), Fabaceae (акация), Paulowniaceae (пауловния) и Simaroubaceae (айлант).

2. Провеждане на предварително паро-взривно третиране на дървесината на изследваните дървесни видове и определяне на ефективността на ензимното третиране.

3. Изучаване на кинетичните закономерности на целулазната хидролиза на предварително третираната биомаса и определяне на общите закономерности и влияние на структурните особености на дървесината върху кинетичните параметри.

МЕТОДИЧНА ЧАСТ

1. Използвани материали

При провеждане на настоящите изследвания е използвана дървесина на бързорастящи дървесни видове, отглеждани в насаждения. В рамките на експериментите изследваните дървесни видове са разпределени по семейства, към които се отнасят, както следва:

1.1. Дървесни видове от сем. Salicaceae

1.1.1. Върба

- *Salix viminalis rubra* L. 'X/3'

1.1.2. Топола

- *Populus ×euramericana* (Dode) Guinier 'I 45 51'

- *Populus ×euramericana* (Dode) Guinier 'I 214'

- *Populus alba* L.

1.2. Дървесни видове от сем. Fabaceae

1.2.1. Акация

- *Robinia pseudoacacia* L. 'Jáskiséri'

- *Robinia pseudoacacia* L. 'Pordim'

- *Robinia pseudoacacia* L. 'Tsarevets'

1.3. Дървесни видове от сем. Paulowniaceae

1.3.1. Пауловния

- *Paulownia elongata* S.Y. Hu

- *Paulownia tomentosa* Thunb.

1.4. Дървесни видове от сем. Simaroubaceae

1.4.1. Айлант

- *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle

Използваните материали са предоставени от Опитната станция за бързорастящи горско-дървесни видове (ОСБРГДВ) – гр. Свищов, база „Вардим“ (43°36'33.3" N, 25°29'22.8" E).

2. Методи за анализ

2.1. Характеристика на изследваните дървесни видове

2.1.1. Плътност

Плътността на дървесината на изследваните дървесни видове е определена съгласно стандарт DIN EN 52182 върху пробни тела с размери 20×20×30 mm (подготвени в ЛТУ, София).

2.1.2. Влажност

Съдържанието на влага е определено с влагомерна везна KERN DBS 60-3 (KERN & SOHN GmbH, Германия) чрез изсушаване на изследваните проби при 105°C до постоянно тегло.

2.1.3. Химичен състав

Извършено е охарактеризиране на основните компоненти, съдържащите се в дървесината, както следва:

- *съдържание на целулоза* по метода на Кюршнер-Хоффер;
- *съдържание на пентозани* – TAPPI T 223 sm-10;
- *съдържание на лигнин* – TAPPI T 222 om-11;
- *съдържание на пепел* – TAPPI T 211 om-12;
- *съдържание на водоразтворими екстрактивни вещества в гореща вода* – TAPPI T 207 sm-08;
- *съдържание на С, Н, N* – определени с елементен анализатор EuroEA 3000 (EuroVector, Италия) в ЦНИЛ към ХТМУ.

При определяне на химичния състав са използвани стърготини (0.5 mm), получени при смилане на обезкорени дървесни трески от изследваните видове на чукова мелница (решетка 1 mm) и последващ ситов анализ на вибрационна машина (тип TNV).

2.2. Предварително третиране на дървесината на изследваните БРДВ

2.2.1. Подготовка на дървесни трески

За получаването на дървесни трески за анализ са използвани шайби от стъблата на изследваните БРДВ. Треските са подготвени ръчно в лабораторни условия, което включва следните операции – обезкоряване, нарязване и сортиране (среден размер на треските – 20×5×5 mm).

2.2.2. Паро-взривно третиране

На предварително паро-взривно третиране е подложена дървесината на изследваните дървесни видове под формата на трески. ПВТ на биомасата е осъществено в лабораторна инсталация с реактор от 2 L (Фигура 1). Подгряването на системата е извършено при непрекъсната циркулация на течната фаза. За разтоварване на системата е използван автоматичен вентил, при което рязко се понижава налягането в системата до изравняването му с атмосферното и едновременно с това биомасата се прехвърля в циклон.

Условия на провеждане на предварителното третиране:

- хидромодул 1:10;
- начална температура ($T_{нач}$) – 100°C;
- максимална температура (T_{max}) – 190°C / 200°C;
- време за достигане на максималната температура (t) – 60 min;
- задържане при максималната температура ($t_{зад}$) – 10 min
- налягане при T_{max} – 1.26 MPa / 1.55 MPa



Фигура 1. Лабораторна инсталация за паро-взривно третиране

2.3. Ензимна хидролиза

Ензимната хидролиза на предварително третираната маса е проведена с ензимни продукти на Novozymes AS при оптимални според фирмата производител условия.

2.3.1. Целулазен комплекс NS 22086 в комбинация с β -глюкозидазата NS 22118

NS 22086 представлява целулазен комплекс с активност 1000 ВНУ g^{-1} , който деструктира целулозата до целобиоза и глюкоза. Температура на действие – 45-50°C и рН 5-5.5.

NS 22118 е β -D-глюкозидаза с активност 250 СБУ g^{-1} , която хидролизира целобиозата до глюкоза. Може да се използва в комбинация с NS 22086 с цел да се повиши добива на редуциращите захари. Като спомагателен ензим, е необходимо да бъде в количество приблизително 0-4% по отношение на NS 22086, за да протече пълно хидролизата. Действието на ензима се проявява при рН 2.5-6.5 и температура 45-70°C.

Ензимната хидролиза е проведена в полиетиленови пликве на водна баня при следните условия:

- целулазен комплекс NS 22086 – 5% по отношение на масата в комбинация с NS 22118 – 0.5%;
- концентрация на масата – 10%;
- температура – 30°C, 40°C и 50°C;
- продължителност на процеса – 2880 min;
- рН_{нач} 5.0-5.6 / рН_{кр} 4.6-4.8.

2.4. Характеристика на предхидролизати и хидролизати, генерирани при предварителното и ензимното третиране

2.4.1. HPLC анализ

Количественото определяне на монозахариди, фурфурал и 5-хидроксиметилфурфурал е проведено със система Dionex HPLC (Dionex Inc., CA, USA), съгласно NREL Technical Report (NREL/TP-510-42623). Всички проби взети от предхидролизатите и хидролизатите са центрофугирани за 3 min при 8 490 g (BOECO centrifuge Microspin 12) и филтрувани през филтър с размер на порите 0.2 μm (CA membrane, NML 16534). Разделянето е извършено в Hi-Plex P_b колона, с размери 7.7 mm×300 mm (Agilent Technologies, USA) и отчетено на RI детектор Shodex RI-101 (Showa Denko KK, Kawasaki, Japan). Подвижната фаза е ултрачиста вода – *Tun 1* (18.2 М Ω ·cm съпротивление при 25°C), получена чрез система за пречистване на вода Simplicity® (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). Скоростта на потока е 0.5 mL min⁻¹, а температурата – 70°C. Резултатите са обработени със софтуер – Chromeleon 6.80 (Dionex Inc., CA, USA). Количеството на получените захари е изчислено като % по

отношение на предварително третираната абсолютно суха маса (абс.с.м.). Стандартното отклонение е оценено на 0.2% при трикратно повторение.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. Бързорастящи дървесни видове от сем. Salicaceae

1.1. Характеристика на изследваните дървесни видове

Определена е плътността и химичния състав на изследваните дървесни видове от сем. Salicaceae. Получените данни са обобщени и представени в *Таблица 1*.

Таблица 1. Химичен състав и плътност на дървесни видове от сем. Salicaceae

	<i>Salix viminalis rubra</i> L. 'X/3'	<i>Populus × euramericana</i> (Dode) Guinier 'I 214'	<i>Populus × euramericana</i> (Dode) Guinier 'I 45 51'	<i>Populus alba</i> L.
Плътност, kg m ⁻³	420	418	400	325
Лигнин, %	24.97	24.81	23.93	21.23
Целулоза, %	46.43	50.13	49.85	48.79
Пентозани, %	20.40	23.23	22.03	24.62
Пепел, %	1.59	0.53	0.57	0.65
Водоразтворими вещества в гореща вода, %	6.29	2.18	2.39	2.46
N, %	0.49	0.53	0.55	0.54
C, %	44.26	48.14	52.67	49.00
H, %	5.70	5.97	6.64	6.29

Populus alba L. е с най-ниска плътност (325 kg m⁻³) и съответно най-ниско съдържание на лигнин, докато останалите БРДВ са с плътност ~ 400 kg m⁻³. Проведеният химичен анализ показва по-високо сумарно съдържание на целулоза и пентозани при дървесината на тополите (~73%), както и по-ниско съдържание на водоразтворими вещества в гореща вода (2-2.5%), спрямо дървесината на върбата (съответно 66.83% и 6.29%). В литературата се срещат подобни данни за химичния състав на тези дървесни видове, установени от други автори. Известно е, че химичния състав на дървесината от отделните дървесни видове се различава съществено. По отношение само на един дървесен вид също съществува разлика в химичния състав, което се свързва с редица фактори, някои от които: време на прибиране на реколтата; условия на растеж; частта от дървото, от която е взета пробата за анализ; и други.

1.2. Предварително паро-взривно третиране

В резултат на проведеня литературен обзор и в стремежа да се съчетаят две основни положения, от една страна постигане на висока ефективност при подготовката на БРДВ за последващо ензимно третиране, и от друга, слабо влияние върху околната среда (отсъствие на допълнителни киселинни и алкални катализатори), настоящите изследвания са фокусирани върху паро-взривната обработка като метод за ПТ. За установяване на подходящите условия за ПТ на изследваните дървесни видове от сем. Salicaceae са проведени сравнителни изследвания при следните параметри: 1) T_{\max} – 190°C, p – 1.26 МРа и $t_{\text{зад}}$ – 10 min; 2) T_{\max} – 200°C, p – 1.55 МРа и $t_{\text{зад}}$ – 10 min. Избраните условия за ПТ са в съответствие с тези, посочвани в литературата за дървесина на широколистни дървесни видове. От проведените изследвания се установи, че по-висока степен на развлакняване на третираната дървесина се постига при втория вариант, поради което е избран за провеждане на по-нататъшните третираня. Полученият твърд остатък при всяка от изследваните проби е промит с дестилирана вода. Генерираните хидролизати са смесени с промивните води¹, след което са анализирани посредством HPLC анализ за установяване на техния състав (Таблица 2).

Таблица 2. Добив след ПВТ и компонентен състав на образуваните предхидролизати

	<i>Salix viminalis rubra</i> L. 'X/3'	<i>Populus × euramericana</i> (Dode) Guinier 'I 214'	<i>Populus × euramericana</i> (Dode) Guinier 'I 45 51'	<i>Populus alba</i> L.
Глюкоза, %	0.86	1.04	0.62	1.87
Ксилоза, %	1.21	2.68	1.32	3.65
Целобиоза, %	0.30	0.68	0.73	1.31
ХМФ, %	0.09	0.19	0.15	0.36
Фурфурал, %	0.17	0.34	0.35	0.49
Добив, %	67.00	66.87	67.83	62.30

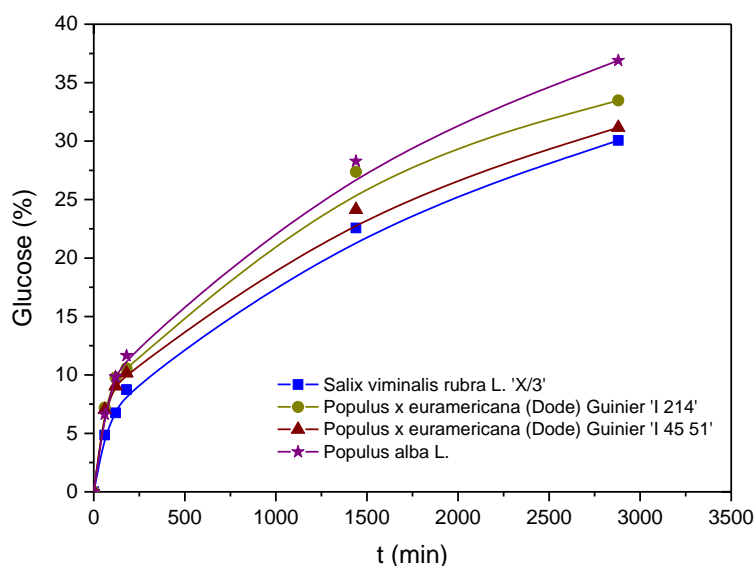
Прави впечатление, че при тополата, която се характеризира с най-ниска плътност (*Populus alba* L.), добивът след ПВТ е най-нисък. При нея също е постигнато отстраняване на ксилоза в най-голяма степен, като аналогична е ситуацията и при продуктите от деструкцията на монозахариди – фурфурал и ХМФ. Следователно

¹ Предхидролизати – включват генерираните хидролизати след ПВТ и промивните води

ниската плътност на дървесината благоприятства по-доброто извличане на хемицелулозната фракция при ПВТ.

1.3. Влияние на предварителното третиране на биомасата върху добива на захари при ензимна хидролиза

Проведена е ензимна хидролиза на предварително третираната дървесина на изследваните БРДВ от сем. Salicaceae (върба и топола). За целта са използвани ензимни продукти на Novozymes AS (NS 22086 и NS 22118) при оптимални условия според фирмата производител. Получените резултати при третирането на изследваните проби с 5% NS 22086 по отношение на абс.с.м., в комбинация с 0.5% NS 22118, реакционно време 2880 min, $T = 50^{\circ}\text{C}$ и $\text{pH}_{\text{нач}} 5.0-5.6 / \text{pH}_{\text{кр}} 4.6-4.8$, са представени на *Фигура 2*.

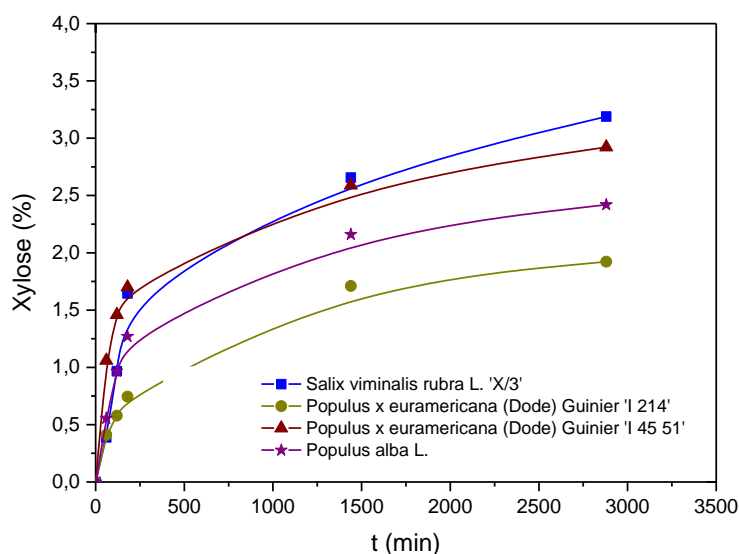


Фигура 2. Добив на глюкоза при ензимна хидролиза на БРДВ от сем. Salicaceae при 50°C

От фигурата се вижда, че количеството на глюкоза се увеличава експоненциално с времето при всички дървесни видове, по което може да се съди, че в края на процеса все още не е настъпило инхибиране на ензимното действие. Най-високи добиви на глюкоза са постигнати на 2880 min, при *Populus alba* L. (36.90%), а най-ниски при *Salix viminalis rubra* L. 'X/3' (30.06%). Следователно при тополата с най-ниска плътност, ензимната хидролиза с целулазния комплекс протича най-ефективно.

На *Фигура 3* са илюстрирани добивите на ксилоза при ензимното третиране на дървесните видове от сем. Salicaceae. Хидролизатите, съдържащи най-голямо количество ксилоза, са тези при *Salix viminalis rubra* L. 'X/3' (3.19%) и

Populus x euramericana (Dode) Guinier 'I 45 51' (2.92%), а ниско при *Populus x euramericana* (Dode) Guinier 'I 214'.

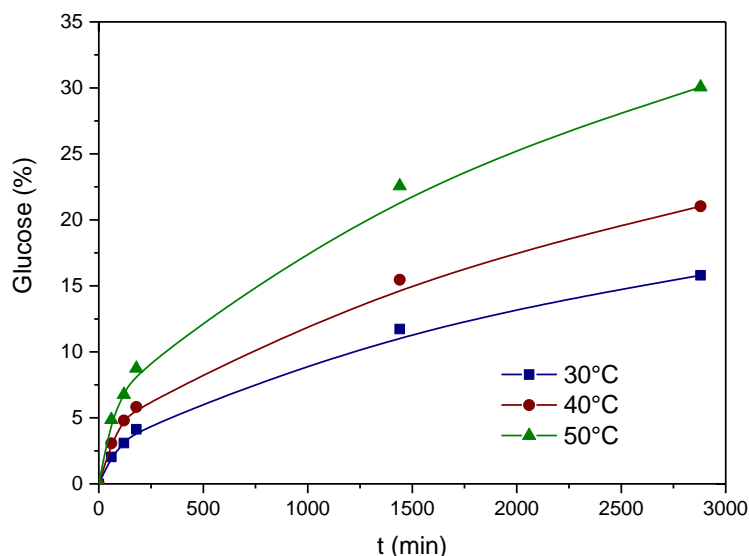


Фигура 3. Добив на ксилоза при ензимна хидролиза на БРДВ от сем. Salicaceae при 50°C

1.4. Кинетика на ензимна хидролиза на дървесина на БРДВ от сем. Salicaceae

С цел изследване кинетиката на ензимна хидролиза на дървесина на БРДВ от сем. Salicaceae, е проследено изменението на количеството глюкоза във времето при различни температури и постоянно количество ензим. Влиянието на температурата върху протичането на ензимната хидролиза е проследено при следните температури – 30°C, 40°C и 50°C и постоянно количество ензим (NS 22086 – 5% по отношение на абс.с.м. и NS 22118 – 0.5%).

Количеството глюкоза, получено при различните температури и време за контакт на ензимния комплекс с предварително третираната дървесина на *Salix viminalis rubra* L. 'X/3' е представено на *Фигура 4*. Аналогичен ход на кинетичните криви се наблюдава и при останалите дървесни видове.



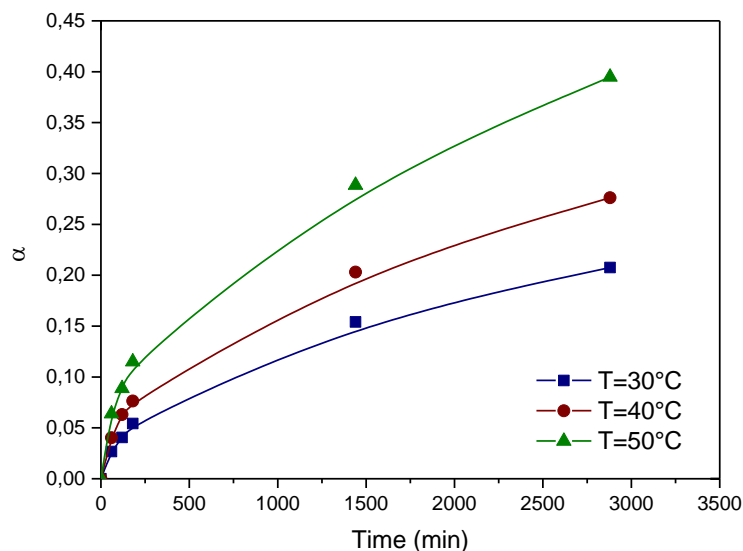
Фигура 4. Кинетични криви на количеството глюкоза при целулазна хидролиза на *Salix viminalis rubra* L. 'X/3' при 30°C, 40°C и 50°C

За изследване кинетика на процеса и проследяване на конверсията на целулоза до глюкоза, се въвежда безразмерната величина α . Тя се използва като кинетична променлива и има смисъл на степен на превръщане на целулозата до ферментируеми захари (глюкоза). Определя се от относителното изменение на количеството на глюкоза и се изчислява в съответствие със следния израз:

$$\alpha = \frac{G}{G_{\max}} \quad (1)$$

където G (%) е текущото количество на глюкоза, а G_{\max} (%) е теоретично изчисленото максимално количество глюкоза в предварително третираната абсолютно суха маса, което за *Salix viminalis rubra* L. 'X/3' е 76.14%.

Въз основа на получените опитни резултати за количеството глюкоза, след проведената ензимната хидролиза, са получени следните кинетични криви при изследваните температури (Фигура 5):



Фигура 5. Кинетичните криви на степен на ензимна хидролиза при различни температури

Резултатите показват, че степента на хидролиза α нараства с увеличаване на времето и температурата.

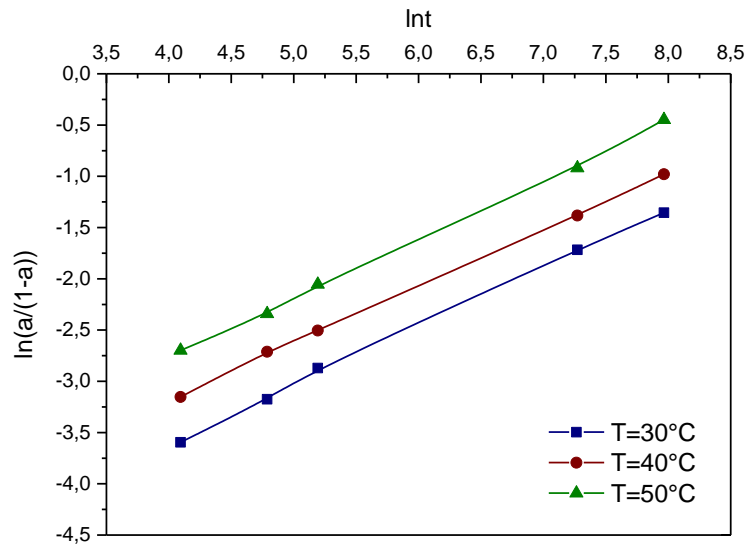
Проверена е приложимостта на различни кинетични модели, описващи кинетиката на хетерогенни химични процеси. Установено е, че механизмът на целулазно действие върху предварително ПВТ дървесина на изследваните дървесни видове от сем. Salicaceae се описва най-добре от топохимичното уравнение на Prout-Tompkins:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = (k.t)^\chi \quad (2)$$

Всички кинетични криви се линеаризират в координати $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от $\ln t$, в съответствие с логаритмичната форма на топохимичното уравнение:

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = \chi \ln k + \chi \ln t \quad (3)$$

Линейните зависимости са представени на *Фигура 6*. Изчислени са стойностите на привидната скоростна константа k , която зависи от температурата. От получените зависимости е определен коефициентът на нееднородност, който има стойност $\chi = 0.56$ и не зависи от температурата.



Фигура 6. Линеаризирана форма на топохимичното уравнение при различни температури за процеса на ензимна хидролиза на ПТ дървесина на *S. viminalis rubra* L. 'X/3'

За определяне на текущата скорост на процеса ензимна хидролиза се прилага модифицираната форма на уравнението на Prout-Tompkins:

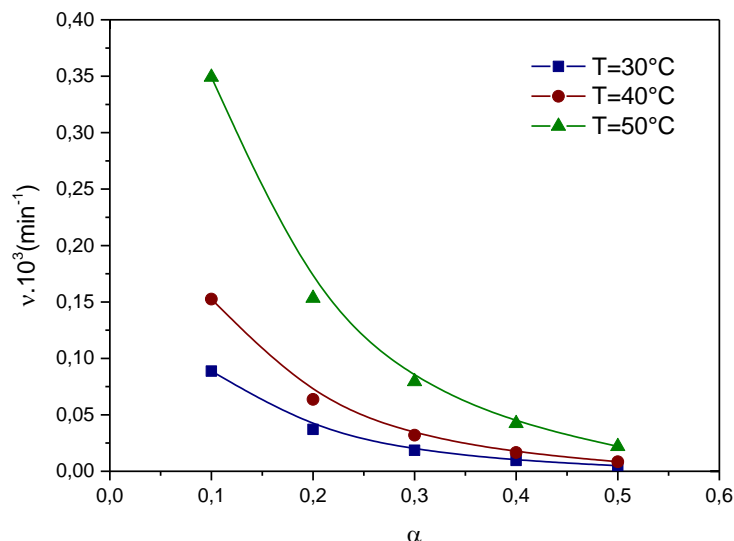
$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \chi \cdot \alpha^{\frac{\chi-1}{\chi}} \cdot (1-\alpha)^{\frac{\chi+1}{\chi}} \quad (4)$$

Изразът показва зависимостта на текущата скорост $v = \frac{d\alpha}{dt}$, min^{-1} от количеството на

остатъчния в системата субстрат $(1-\alpha)$, както и от количеството на получения продукт

α . Факторът $(1-\alpha)^{\frac{\chi+1}{\chi}}$ намалява с увеличаването на α . Факторът $\alpha^{\frac{\chi-1}{\chi}}$ също намалява с нарастването на количеството на получения продукт α , тъй като експонентът е отрицателен ($\chi < 1$). Този фактор отчита инхибиращото действие на глюкозата върху целулазния комплекс, особено в края на хидролизния процес, когато скоростта значително се забавя.

Изчислени са текущите скорости при различните α и температури. Зависимостта на скоростта v , min^{-1} като функция от α при различните температури, е представена на *Фигура 7*.



Фигура 7. Зависимост на скоростта като функция от α при различните температури в хода на ензимната хидролиза на ПТ дървесина на *Salix viminalis rubra* L. 'X/3'

От получените резултати се вижда, че скоростта на процеса е висока до $\alpha < 0.2$, след което значително намалява, което вероятно се дължи на ефекта на инхибиране на ензима от получената глюкоза в последния стадий на процеса.

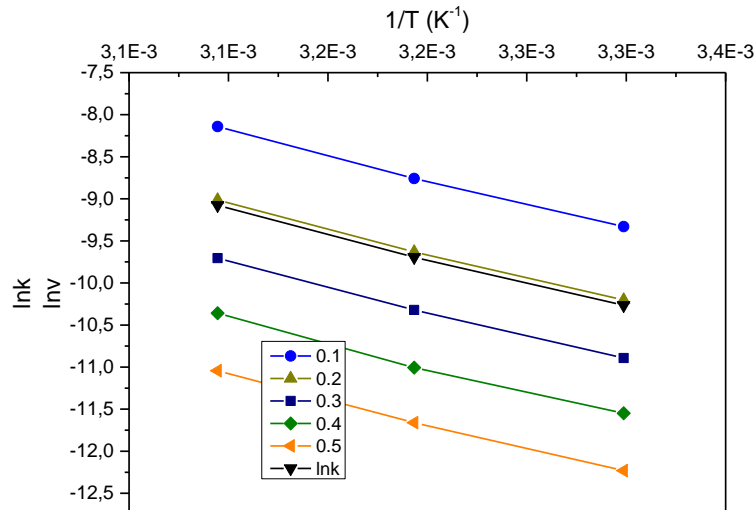
Привидната скоростна константа k зависи от температурата съгласно уравнението на Arrhenius:

$$k = \lambda e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

Въз основа на линейната връзка между $\ln k$ и $1/T$ (Фигура 8) е изчислена стойността на активиращата енергия E (Таблица 3).

Зависимостта на текущата скорост на процеса ензимна хидролиза от температурата при определени стойности на $\alpha = const$, също е от Arrhenius-ов тип:

$$v = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$



Фигура 8. Температурна зависимост на текущата скорост v и скоростната константа k при $\alpha = const$ за процеса на хидролиза на ПТ дървесина на *Salix viminalis rubra* L. ‘X/3’

В Таблица 3 са представени в обобщен вид кинетичните данни на изследваните дървесни видове от сем. Salicaceae.

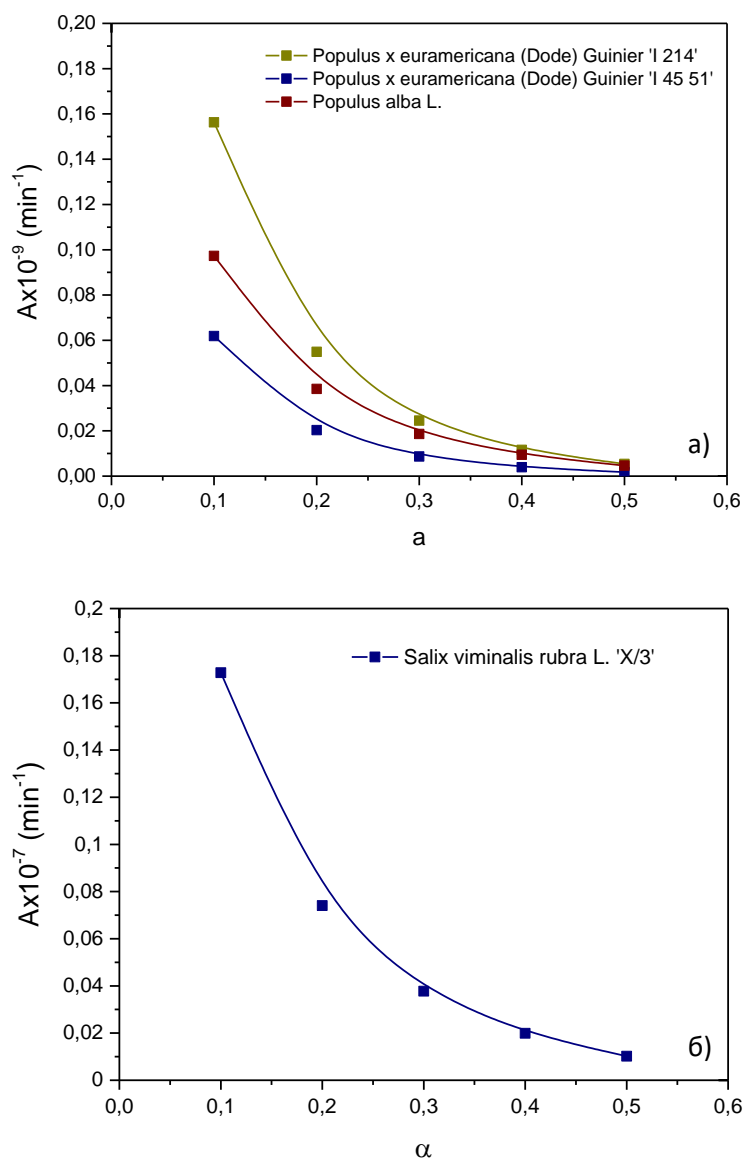
Таблица 3. Кинетични данни за целулазна хидролиза

дървесен вид	$k \cdot 10^3$ (min ⁻¹)			χ	$\ln \lambda$	E (kJ mol ⁻¹)
	30°C	40°C	50°C			
<i>Salix viminalis rubra</i> L. ‘X/3’	0.04	0.06	0.16	0.57	13.48	59.95
<i>Populus × euramericana</i> (Dode) Guinier ‘I 214’	0.01	0.05	0.08	0.50	17.57	72.25
<i>Populus × euramericana</i> (Dode) Guinier ‘I 45 51’	0.02	0.05	0.11	0.48	16.50	68.83
<i>Populus alba</i> L.	0.04	0.11	0.21	0.54	17.35	69.24

Активиращата енергия остава постоянна в хода на ензимната хидролиза и не зависи от степента на протичане на процеса α . Това показва, че системата ензим-субстрат е енергетично еднородна. Активиращата енергия при *Salix viminalis rubra* L. ‘X/3’ е 59.95 kJ mol⁻¹, докато при тополите е по-висока и е в границите от 68.83 до 72.25 kJ mol⁻¹.

За разлика от активиращата енергия, предекспоненциалният множител A намалява с увеличаването на α (Фигура 9 а и 9 б), съгласно уравнението:

$$A = \lambda \frac{(1 - \alpha)^3}{2\alpha} \quad (7)$$



Фигура 9. Зависимост на предекспоненциалния множител A от степента на хидролиза α на ПТ дървесина на дървесни видове от сем. *Salicaceae*

Предекспоненциалният множител A отчита ентропийната нееднородност на системата и може да бъде свързан с размерите и достъпността на реакционната повърхност, която се оформя въз основа на ензим-субстратния комплекс в хода на процеса. От получените стойности за A при ензимната хидролиза на изследваните дървесни видове от сем. *Salicaceae* се установи, че ентропийната нееднородност при дървесината на *Salix viminalis rubra* L. 'X/3' е по-голяма от тази при видовете от род *Populus*.

Проведените изследвания показват, че химичният състав на дървесината не влияе на кинетичните параметри на процеса. По-ниските стойности на активиращата енергия и на предекспонента при върбата вероятно се дължат на анатомични особености.

2. Бързорастящи дървесни видове от сем. Fabaceae

2.1. Характеристика на изследваните дървесни видове

Проведени са анализи за определяне на химичния състав и плътността на изследваните БРДВ от род *Robinia*, сем. Fabaceae (Таблица 4).

Таблица 4. Химичен състав на дървесни видове от сем. Fabaceae

	<i>Robinia pseudoacacia</i> L. 'Pordim'	<i>Robinia pseudoacacia</i> L. 'Jászakiséri'	<i>Robinia pseudoacacia</i> L. 'Tsarevets'
Плътност, kg m ⁻³	769	720	659
Лигнин, %	26.47	23.43	22.96
Целулоза, %	48.72	45.81	49.01
Пентозани, %	21.34	21.96	22.90
Пепел, %	0.32	0.57	0.43
Водоразтворими вещества в гореща вода, %	6.63	6.90	3.72
N, %	1.21	1.60	1.09
C, %	52.71	51.18	53.30
H, %	6.25	6.48	6.64

От Таблица 4 се вижда, че при изследваните акации съществуват различия по отношение на химичния състав и плътността. С приблизително еднакво съдържание на целулоза се характеризират *Robinia pseudoacacia* L. 'Pordim' и *Robinia pseudoacacia* L. 'Tsarevets', съответно 48.72% и 49.01%. Най-ниско съдържание на лигнин (22.96%) се установява при *Robinia pseudoacacia* L. 'Tsarevets', която е и с най-ниска плътност (659 kg m⁻³). В литературата се съобщават подобни резултати за химичния състав на *Robinia pseudoacacia* L. – целулоза (45-50%), лигнин (19-29.4%), като влияние върху съдържанието им оказват редица фактори (условия на растеж, място на пробовземане и други).

2.2. Предварително паро-взривно третиране

Проведено е предварително ПВТ на изследваните дървесни видове от сем. Fabaceae. За установяване на подходящите условия за ПТ са проведени сравнителни изследвания при следните параметри: 1) T_{max} – 190°C, p – 1.26 МПа и t_{зад} – 10 min; 2)

$T_{\max} - 200^{\circ}\text{C}$, $p - 1.55 \text{ MPa}$ и $t_{\text{зад}} - 10 \text{ min}$. От проведените експерименти се установи, че по-високата температура е по-подходяща за постигане на висока степен на разvlakняване на третираната дървесина. Твърдият остатък след ПТ на изследваните акации е промит с дестилирана вода, при което са отстранени разтворените захари и образуваните инхибитори, продукти като фурфурал, ХМФ и феноли. Извършен е HPLC анализ на генерираните предхидролизати (Таблица 5).

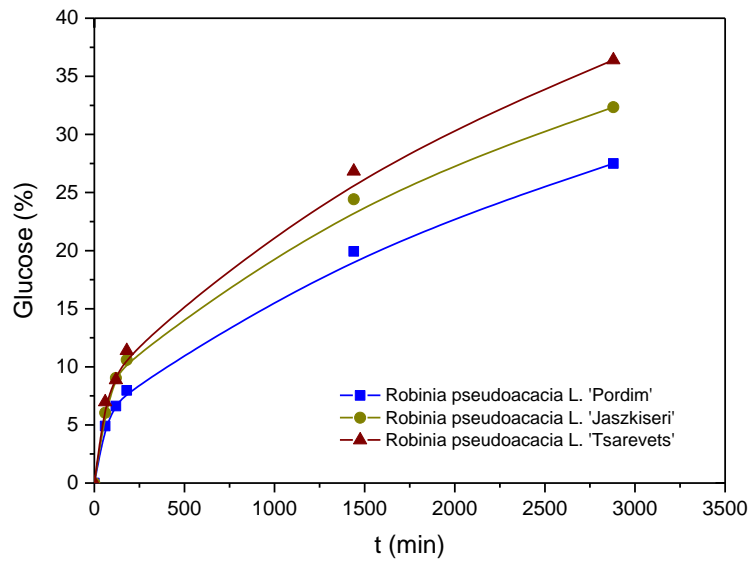
Таблица 5. Добив от ПВТ и компонентен състав на образуваните предхидролизати

	<i>Robinia pseudoacacia</i> L. 'Pordim'	<i>Robinia pseudoacacia</i> L. 'Jászkiéri'	<i>Robinia pseudoacacia</i> L. 'Tsarevets'
Глюкоза, %	1.14	1.26	1.13
Ксилоза, %	2.28	2.09	2.11
Целобиоза, %	0.98	1.56	0.68
ХМФ, %	0.03	0.11	0.03
Фурфурал, %	0.24	0.18	0.17
Добив, %	65.80	65.76	64.41

Установено е приблизително еднакво съдържание на глюкоза и ксилоза в анализирания хидролизати. Отделеното количество фурфурал и ХМФ кореспондира със съдържанието на ксилоза в изследваните хидролизати. Добивът след ПВТ е $\sim 65\%$ и не се влияе от плътността на дървесината.

2.3. Влияние на предварителното третиране на биомасата върху добива на захари при ензимна хидролиза

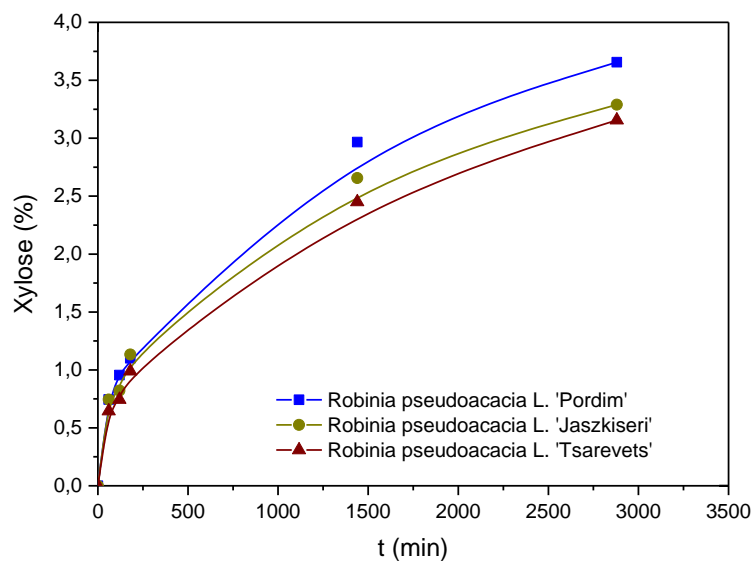
Проведена е ензимна хидролиза на предварително третираната дървесина на изследваните БРДВ от сем. Fabaceae. Условиата на провеждане на процеса са: 5% NS 22086 по отношение на абс.с.м., в комбинация с 0.5% NS 22118, реакционно време 2880 min, $T - 50^{\circ}\text{C}$ и $\text{pH}_{\text{нач}} 5.0-5.6 / \text{pH}_{\text{кр}} 4.6-4.8$. Получените хидролизати са анализирани, при което е установено съдържанието на глюкоза и ксилоза (Фигура 10 и 11).



Фигура 10. Добив на глюкоза при ензимна хидролиза на БРДВ от сем. Fabaceae при 50°C

От представените резултати се вижда, че количеството на глюкоза нараства с времето при изследваните БРДВ. Най-висок добив на глюкоза (36.41%) е постигнат на 2880 min при акацията (*Robinia pseudoacacia* L. 'Tsarevets'), която се характеризира с най-ниска плътност и съдържание на лигнин. Ефективността на ензимната хидролиза е най-ниска при *Robinia pseudoacacia* L. 'Pordim' (27.5%), която е и с най-висока плътност и съдържание на лигнин.

На *Фигура 11* са показани добивите на ксилоза при ензимното третиране на дървесните видове от сем. Fabaceae. Най-високи добиви на ксилоза са установени при *Robinia pseudoacacia* L. 'Pordim' (3.65%).

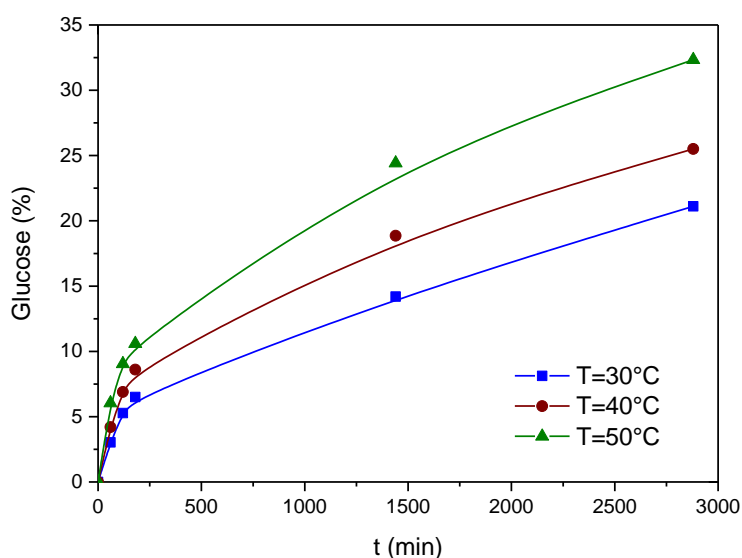


Фигура 11. Добив на ксилоза при ензимна хидролиза на БРДВ от сем. Fabaceae при 50°C

2.4. Кинетика на ензимна хидролиза на дървесина на БРДВ от сем. Fabaceae

За изследване кинетиката на ензимна хидролиза на дървесина на БРДВ от сем. Fabaceae е проследено изменението на количеството глюкоза във времето при различни температури и постоянно количество ензим. Влиянието на температурата върху протичането на ензимната хидролиза е проследено при следните температури: 30°C, 40°C и 50°C и постоянно количество ензим (NS 22086 – 5% по отношение на абс.с.м. и NS 22118 – 0.5%).

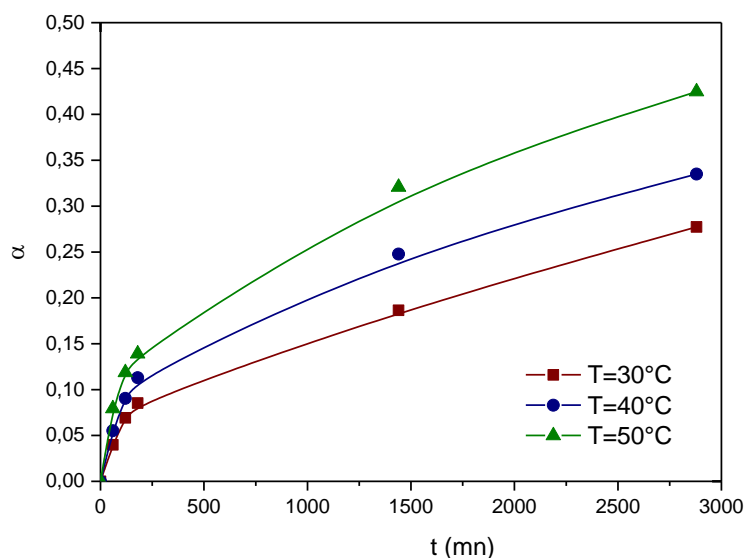
На *Фигура 12* е илюстрирано количеството глюкоза, получено при различните температури и време за контакт на ензимния комплекс с предварително третираната дървесина на *Robinia pseudoacacia* L. 'Jáskiséri'. Подобен ход на кинетичните криви се установява и при останалите БРДВ от сем. Fabaceae.



Фигура 12. Кинетични криви на количеството глюкоза при ензимна хидролиза на *Robinia pseudoacacia* L. 'Jáskiséri' при 30°C, 40°C и 50°C

За изследване кинетиката на процеса се използва кинетичната променлива α , която има смисъл на степен на превръщане на целулозата до глюкоза. Стойностите за α са изчислени съгласно *Уравнение 1*. За *Robinia pseudoacacia* L. 'Jáskiséri', G_{\max} е 76.14%.

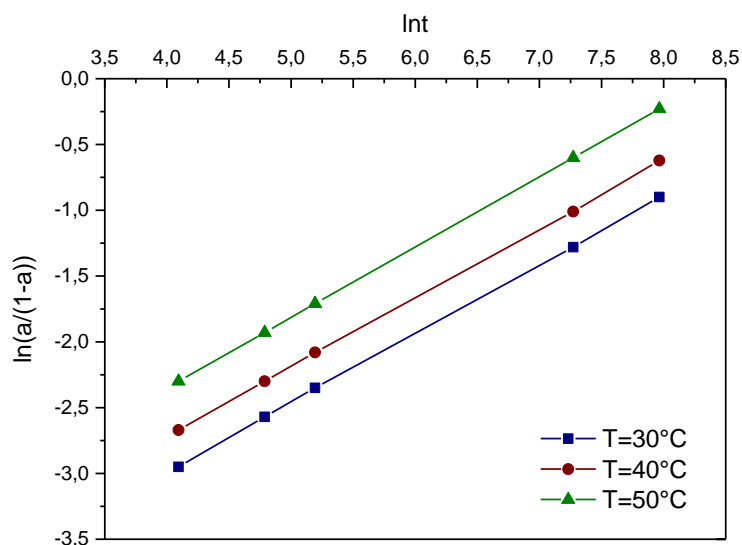
Въз основа на получените резултати за изменение степента на превръщане α в хода на процеса са построени кинетични криви при различни температури, представени на *Фигура 13*:



Фигура 13. Кинетичните криви на степен на ензимна хидролиза при различни температури

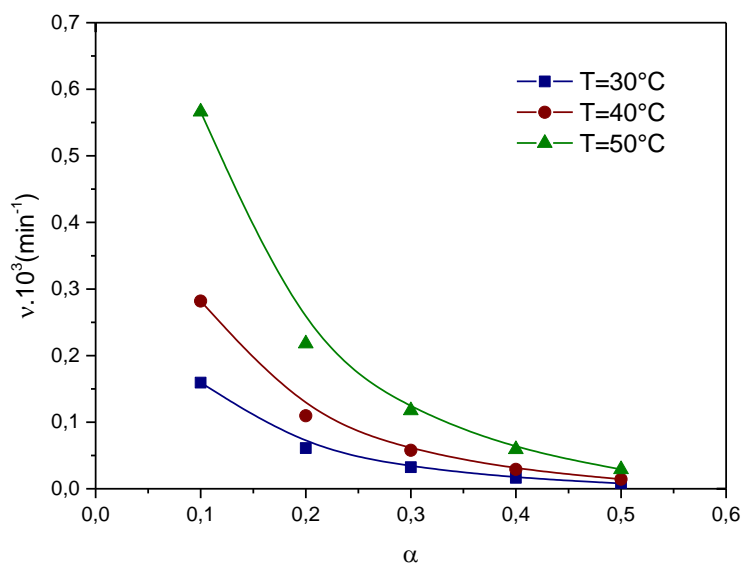
Както се вижда от фигурата, α нараства с увеличаване на времето и температурата, като не се наблюдава инактивиране на ензимите.

Проверена е приложимостта на различни кинетични модели, описващи кинетиката на хетерогенни химични процеси. Установено е, че механизмът на целулазно действие върху предварително ПВТ дървесина на изследваните дървесни видове от сем. Fabaceae, се описва най-добре от топохимичното уравнение на Prout-Tompkins (Уравнение 2). Кинетичните криви се линеаризират в координати $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от $\ln t$, в съответствие с логаритмичната форма на топохимичното уравнение (Уравнение 3). Линеините зависимости са представени на Фигура 14. Изчислени са стойностите на привидната скоростна константа k , която зависи от температурата. От получените зависимости е определен коефициентът на нееднородност, който има стойност $\chi = 0.53$ и не зависи от температурата.



Фигура 14. Линеаризирана форма на топохимичното уравнение при различни температури за процеса на ензимна хидролиза на ПТ дървесина на *Robinia pseudoacacia* L. ‘Jászkiéri’

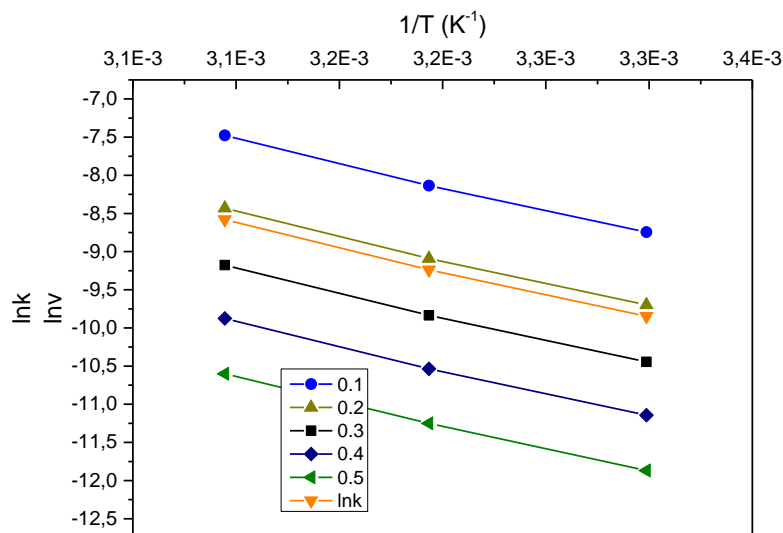
За определяне на текущата скорост на процеса ензимна хидролиза се прилага модифицираната форма на уравнението на Prout-Tompkins (Уравнение 4). Изчислени са текущите скорости при различните α и температури. Зависимостта на скоростта v , min^{-1} като функция от α при различните температури, е представена на *Фигура 15*.



Фигура 15. Зависимост на скоростта като функция от α при различните температури в хода на ензимната хидролиза на ПТ дървесина на *Robinia pseudoacacia* L. ‘Jászkiéri’

Резултатите показват, че скоростта на процеса е висока до $\alpha < 0.2$, след което значително намалява, което се свързва с инхибиращия ефект на глюкозата върху ензима в края на процеса.

Въз основа на линейната връзка между $\ln k$ и $1/T$ (Фигура 16) са изчислени стойностите на активиращата енергия E и предекспоненциалния множител λ при различни стойности на α (Таблица 6).



Фигура 16. Температурна зависимост на текущата скорост и скоростната константа при $\alpha = const$ за процеса на хидролиза на ПТ дървесина на *Robinia pseudoacacia* L. ‘Jászkiéri’

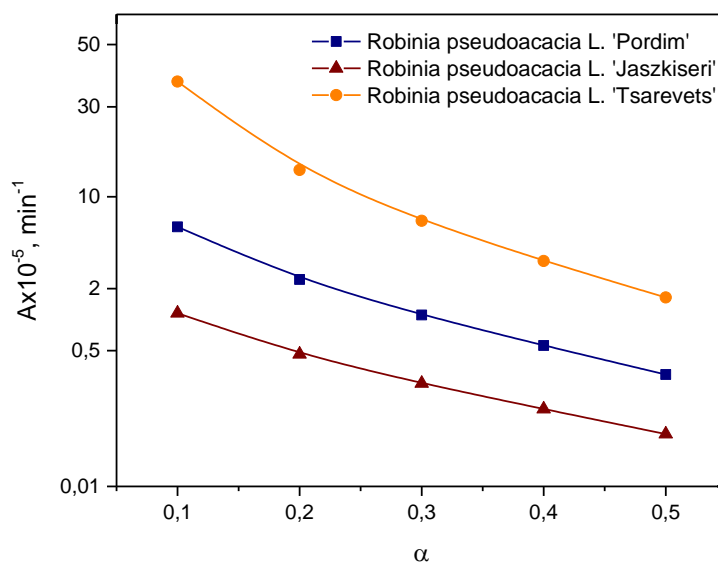
В Таблица 6 са представени в обобщен вид кинетичните данни на изследваните дървесни видове от сем. Fabaceae.

Таблица 6. Кинетични данни за целулазна хидролиза

дървесен вид	$k \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$			χ	$\ln\lambda$	E (kJ mol ⁻¹)
	30°C	40°C	50°C			
<i>Robinia pseudoacacia</i> L. ‘Pordim’	0.02	0.05	0.10	0.53	12.24	57.73
<i>Robinia pseudoacacia</i> L. ‘Jászkiéri’	0.05	0.09	0.19	0.53	10.58	51.56
<i>Robinia pseudoacacia</i> L. ‘Tsarevets’	0.03	0.08	0.14	0.53	14.04	61.47

Активиращата енергия остава постоянна в хода на ензимната хидролиза, което означава че реакционната повърхност се проявява като еднородна в енергетично отношение. Това се потвърждава и от липсата на температурна зависимост на

коэффициента на нееднородност χ в *Уравнение 2*. За разлика от активиращата енергия, предекспоненциалният множител A намалява с увеличаването на α (*Уравнение 7*) (*Фигура 17*).



Фигура 17. Зависимост на предекспоненциалния множител A, min^{-1} от степента на хидролиза α на ПТ дървесина на дървесни видове от сем. Fabaceae

От получените стойности за A при ензимната хидролиза на изследваните акации се установи, че ентропийната нееднородност при дървесината на *Robinia pseudoacacia* L. 'Pordim' и *Robinia pseudoacacia* L. 'Jaszkeseri' е по-висока, което се свързва с по-големи стерични затруднения, съответно по-ниски добиви на глюкоза.

3. Бързорастящи дървесни видове от сем. *Paulowniaceae* и *Simaroubaceae*

3.1. Характеристика на изследваните дървесни видове

Определена е плътността и химичния състав на изследваните дървесни видове – пауловния и айлант. Получените данни са обобщени в *Таблица 7*.

Таблица 7. Химичен състав на дървесни видове от сем. *Paulowniaceae* и *Simaroubaceae*

	<i>Paulownia elongata</i> S.Y. Hu	<i>Paulownia tomentosa</i> Thunb.	<i>Ailanthus altissima</i> (Mill.) Swingle
Плътност, kg m ⁻³	311	240	592
Лигнин, %	22.03	20.81	20.73
Целулоза, %	46.42	47.78	48.07
Пентозани, %	22.47	22.29	26.35
Пепел, %	0.42	0.84	0.83
Водоразтворими вещества в гореща вода, %	5.86	9.35	5.21
N, %	1.05	0.72	0.80
C, %	53.26	49.43	49.31
H, %	6.61	6.27	6.25

БРДВ от сем. *Paulowniaceae* показват значително по-ниска плътност спрямо айланта. Забелязва се високо съдържание на водоразтворими вещества в гореща вода при *Paulownia tomentosa* Thunb., което вероятно се дължи на нискомолекулни екстрактивни вещества, които се хидролизират и разтварят при нагряване до 100°C. С най-високо сумарно съдържание на целулоза и хемицелулози е *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle, а по отношение на лигнин, е с подобни стойности на *Paulownia tomentosa* Thunb. (~ 21%).

3.2. Предварително паро-взривно третиране

За установяване на подходящите условия за ПТ на изследваните БРДВ са проведени сравнителни изследвания при следните параметри: 1) T_{\max} – 190°C, p – 1.26 МРа и $t_{\text{зад}}$ – 10 min; 2) T_{\max} – 200°C, p – 1.55 МРа и $t_{\text{зад}}$ – 10 min. От проведените изследвания се установи, че за дървесните видове от сем. *Paulowniaceae* е подходящо

ПВТ да се провежда при 190°C, докато за *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle, е необходимо ПТ да се извършва при по-висока температура и налягане. Получената маса след ПВТ е промита с дестилирана вода за отстраняване на разтворените захари и образуваните продукти от деструкцията на монозахариди. Извършен е анализ на генерираните предхидролизати (Таблица 8).

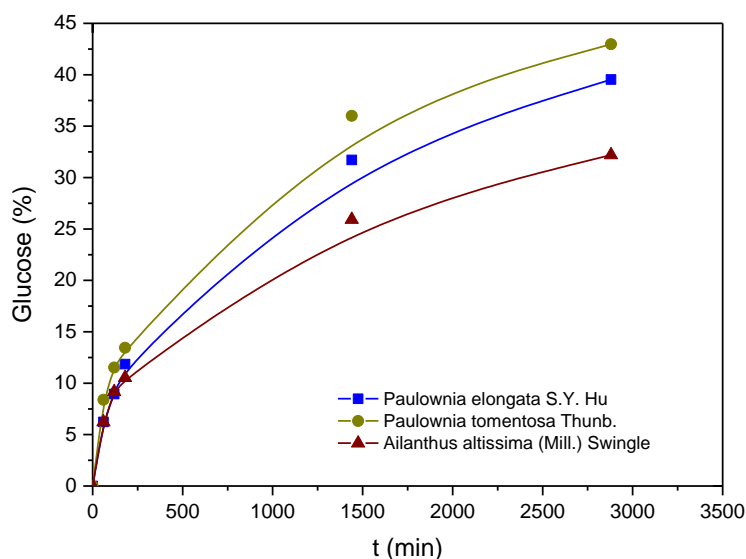
Таблица 8. Добив от ПВТ и компонентен състав на образуваните предхидролизати

	<i>Paulownia elongata</i> S.Y. Hu	<i>Paulownia tomentosa</i> Thunb.	<i>Ailanthus altissima</i> (Mill.) Swingle
Глюкоза, %	1.12	2.33	0.93
Ксилоза, %	2.36	2.80	1.85
Целобиоза, %	0.30	1.16	0.66
ХМФ, %	0.20	0.31	0.08
Фурфурал, %	0.27	0.30	0.18
Добив, %	62.49	62.73	60.53

В анализирания предхидролизат е установено количеството на глюкоза и ксилоза, което може да се свърже с плътността на съответните БРДВ. Забелязва се, че с намаляване на плътността на изследваните дървесни видове, се увеличава съдържанието на ксилоза, съответно фурфурал (продукт от дехидратацията на пентозни захари) в генерираните предхидролизати. Най-високо съдържание на ксилоза и фурфурал е определено при *Paulownia tomentosa* Thunb., съответно 2.80% и 0.30%.

3.3. Влияние на предварителното третиране на биомасата върху добива на захари при ензимна хидролиза

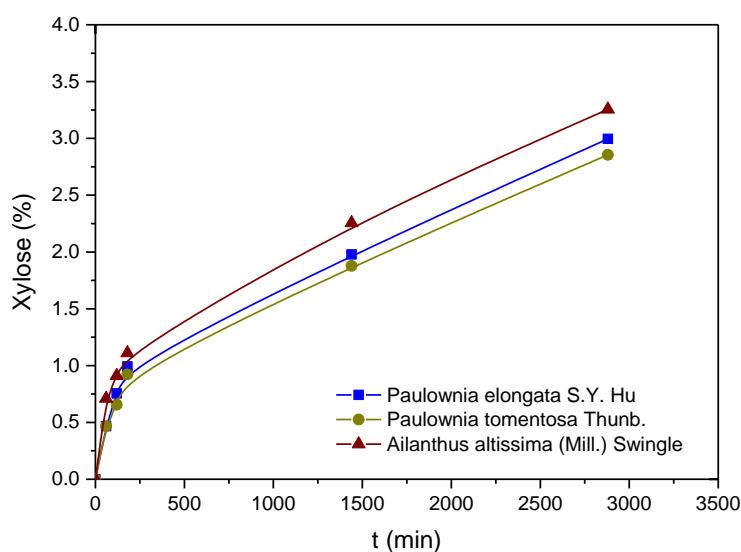
Проведена е ензимна хидролиза на предварително третираната дървесина на изследваните БРДВ. Условието на провеждане на процеса са следните: 5% NS 22086 по отношение на абс.с.м., в комбинация с 0.5% NS 22118, реакционно време 2880 min, T – 50°C и рН_{нач} 5.0-5.6 / рН_{кр} 4.6-4.8. Полученото количество глюкоза в хода на ензимното третиране при 50°C е илюстрирано на *Фигура 18*.



Фигура 18. Добив на глюкоза при ензимна хидролиза на изследваните БРДВ при 50°C

От фигурата се вижда, че количеството на глюкоза се увеличава експоненциално с времето при всички дървесни видове. Най-високи добиви на глюкоза са постигнати на 2880 min при *Paulownia tomentosa* Thunb. (42.97%), която се характеризира и с най-ниска плътност, а най-ниски добиви при *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle (32.20%).

На *Фигура 19* са представени добивите на ксилоза при ензимното третиране на дървесните видове от сем. Paulowniaceae и Simaroubaceae. Съдържанието на ксилоза в изследваните хидролизати е в границите 2.85-3.25% и на практика не зависи от плътността на дървесните видове.

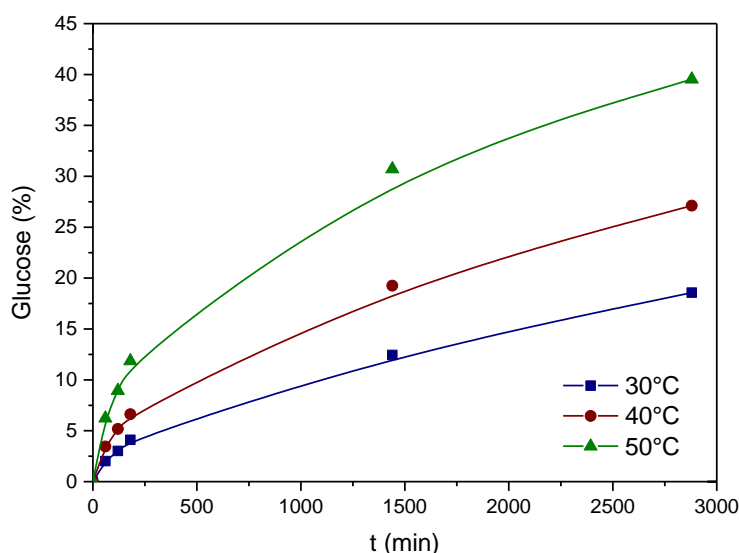


Фигура 19. Добив на ксилоза при ензимна хидролиза на изследваните БРДВ при 50°C

3.4. Кинетика на ензимна хидролиза на дървесина на БРДВ от сем. *Paulowniaceae* и *Simaroubaceae*

Кинетичните изследвания на ензимна хидролиза на изследваните БРДВ са проведени въз основа на изменението на количеството глюкоза във времето при различни температури и постоянно количество ензим. Влиянието на температурата върху протичането на ензимната хидролиза е проследено при следните температури – 30°C, 40°C и 50°C и постоянно количество ензим (NS 22086 – 5% по отношение на абс.с.м. и NS 22118 – 0.5%).

Количеството глюкоза, получено при различните температури и време за контакт на ензимния комплекс с предварително третираната дървесина на *Paulownia elongata* S.Y. Hu, е представено на *Фигура 20*.

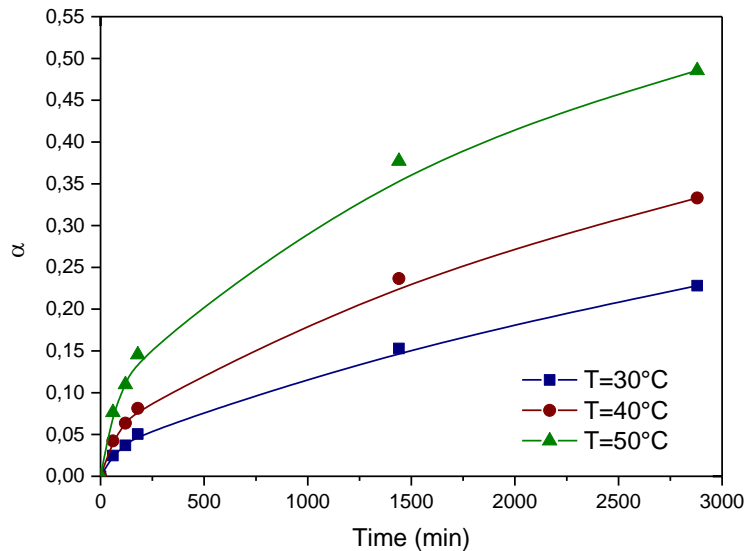


Фигура 20. Кинетични криви на количеството глюкоза при целулазна хидролиза на *Paulownia elongata* S.Y. Hu при 30°C, 40°C и 50°C

Ходът на кинетичните криви при останалите дървесни видове е аналогичен.

При кинетичните изследвания е въведена кинетичната променлива α (*Уравнение 1*), която има смисъл на степен на превръщане на целулозата до глюкоза. G_{\max} при *Paulownia elongata* S.Y. Hu е 81.42%.

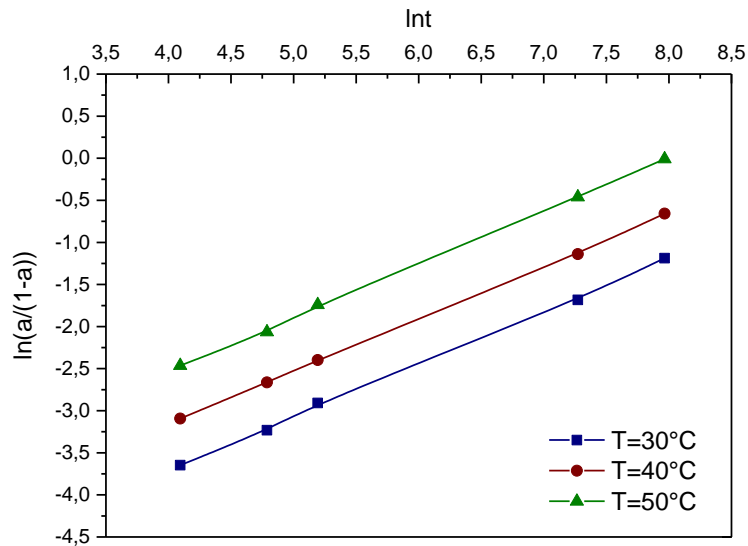
От получените резултати за количеството глюкоза след проведената ензимна хидролиза са построени следните кинетични криви при изследваните температури (*Фигура 21*):



Фигура 21. Кинетичните криви на степен на ензимна хидролиза при различни температури

Степента на хидролиза α нараства с увеличаване на времето и температурата. В края на процеса се наблюдава слабо инактивиране на ензимите.

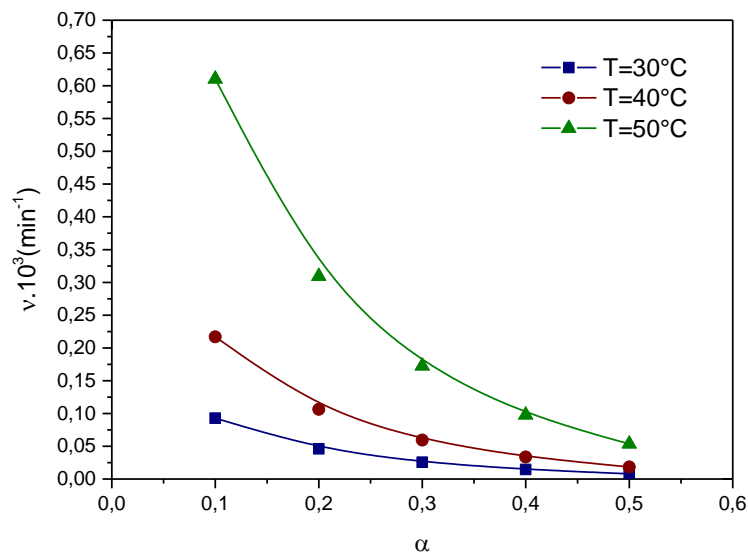
Проверена е приложимостта на различни кинетични модели, описващи кинетиката на хетерогенни химични процеси. Установено е, че механизмът на целулазно действие върху предварително ПВТ дървесина на изследваните видове пауловния и айлант, се описва най-добре от топохимичното уравнение на Prout-Tompkins (Уравнение 2). Кинетичните криви се линеаризират в координати $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от $\ln t$, в съответствие с логаритмичната форма на топохимичното уравнение (Уравнение 3). Линејните зависимости са представени на Фигура 22. Изчислени са стойностите на привидната скоростна константа. От получените зависимости е определен коефициентът на нееднородност, който има средна стойност $\chi = 0.62$ и не зависи от температурата.



Фигура 22. Линеаризирана форма на топохимичното уравнение при различни температури за процеса на ензимна хидролиза на ПТ дървесина на *Paulownia elongata* S.Y. Ну

За определяне на текущата скорост на процеса ензимна хидролиза се прилага модифицираната форма на уравнението на Prout-Tompkins (Уравнение 4).

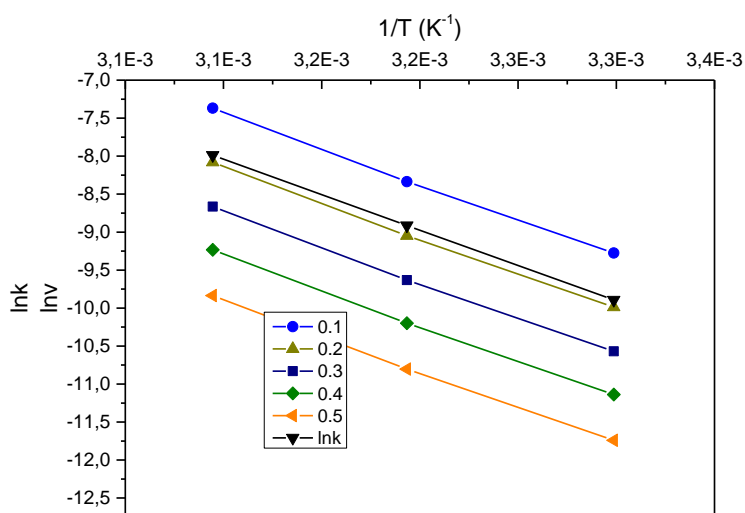
Изчислени са текущите скорости при различните α и температури. Зависимостта на скоростта като функция от α при различните температури е представена на *Фигура 23*.



Фигура 23. Зависимост на скоростта като функция от α при различните температури в хода на ензимната хидролиза на ПТ дървесина на *Paulownia elongata* S.Y. Ну

От получените резултати се вижда, че скоростта на процеса намалява с увеличаване на α , което вероятно се дължи на ефекта на инхибиране на ензима от получената глюкоза.

Въз основа на линейната връзка между $\ln k$ и $1/T$ (Фигура 24) са изчислени стойностите на активиращата енергия E и предекспоненциалния множител λ при различни стойности на α (Таблица 9).



Фигура 24. Температурна зависимост на текущата скорост v и скоростната константа k при $\alpha = const$ за процеса на хидролиза на ПТ дървесина на *Paulownia elongata* S.Y. Hu

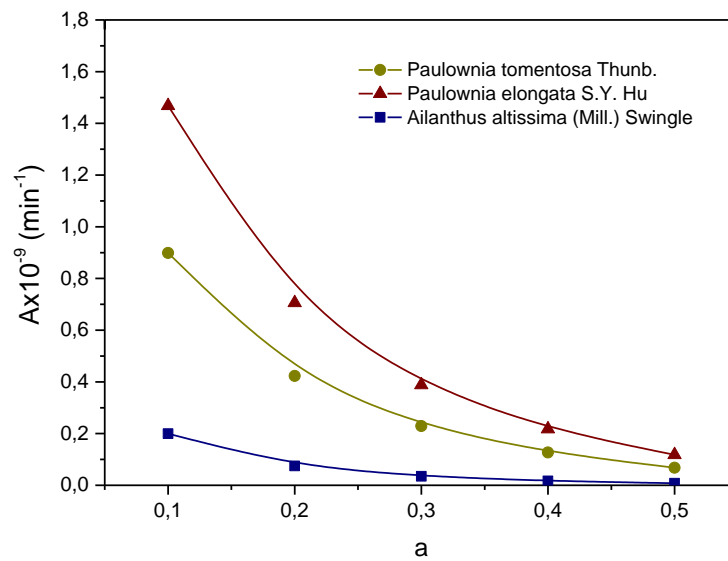
В Таблица 9 са представени в обобщен вид кинетичните данни на изследваните дървесни видове.

Таблица 9. Кинетични данни за целулазна хидролиза

дървесен вид	$k \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$			χ	$\ln \lambda$	E (kJ mol ⁻¹)
	30°C	40°C	50°C			
<i>Paulownia elongata</i> S.Y. Hu	0.05	0.11	0.32	0.62	20.45	76.73
<i>Paulownia tomentosa</i> Thunb.	0.07	0.18	0.43	0.61	19.92	74.31
<i>Ailanthus altissima</i> (Mill.) Swingle	0.02	0.06	0.13	0.52	17.95	72.16

Активиращата енергия остава постоянна в хода на ензимната хидролиза, което означава, че системата ензим-субстрат е енергетично еднородна.

Предекспоненциалният множител A намалява с увеличаването на α (Фигура 25).

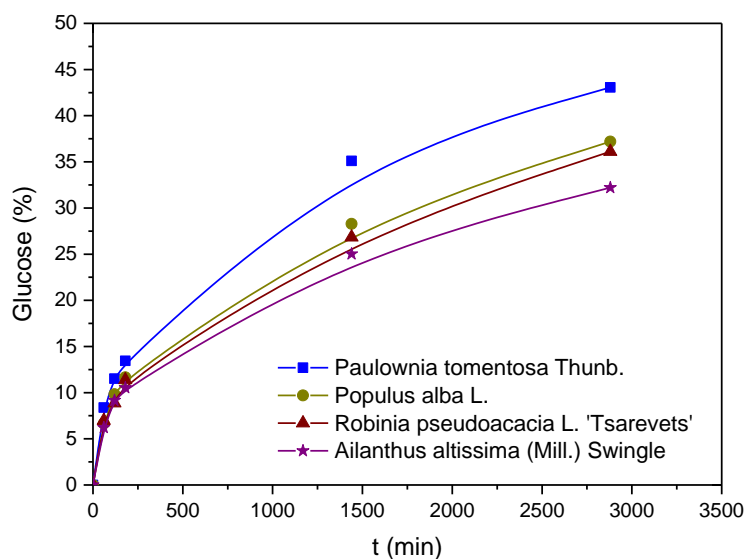


Фигура 25. Зависимост на предекспоненциалния множител A от степента на хидролиза α на ПТ дървесина на дървесни видове от сем. Paulowniaceae и Simaroubaceae

От получените стойности за A при ензимната хидролиза на изследваните дървесни видове от сем. Paulowniaceae и Simaroubaceae се установи, че ентропийната нееднородност при дървесината на *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle е по-голяма от тази при БРДВ – *Paulownia elongata* S.Y. Hu и *Paulownia tomentosa* Thunb.

4. Общи закономерности и влияние на структурните особености на дървесината върху кинетичните параметри

Направена е съпоставка за ефективността на ензимната хидролиза при изследваните БРДВ от сем. Salicaceae, Fabaceae, Paulowniaceae и Simaroubaceae. На *Фигура 26* са илюстрирани данните за добив на глюкоза при 50°C, за представителите, показали най-високи резултати, във всяка от разгледаните групи.

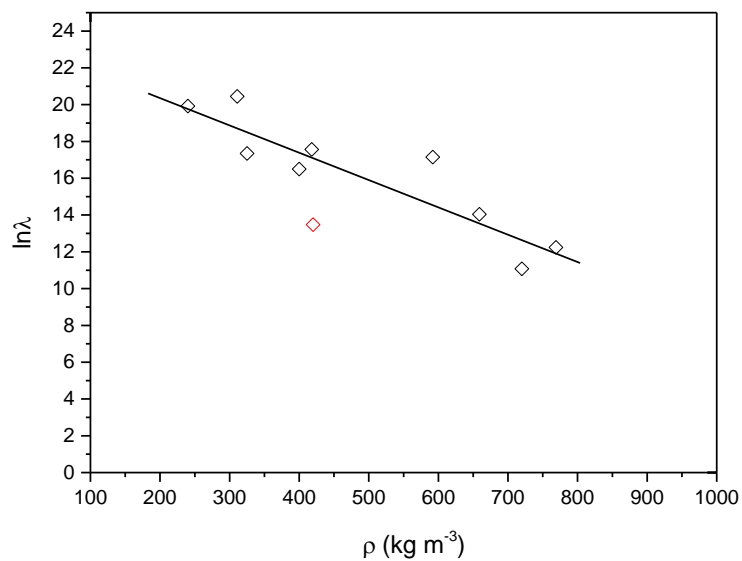


Фигура 26. Добив на глюкоза при целулазна хидролиза на БРДВ при 50°C

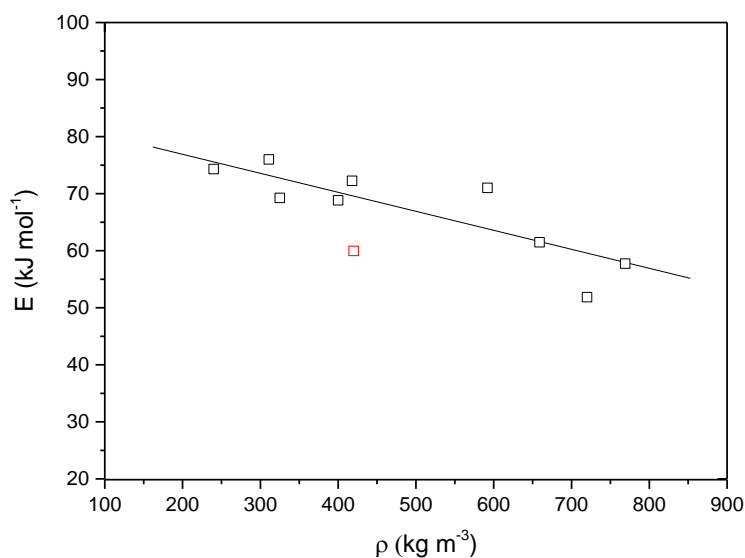
Ензимната хидролиза протича в по-висока степен при предварително ПВТ дървесина на *Paulownia tomentosa* Thunb., която се характеризира и с най-ниска плътност при изследваните БРДВ. Сравнително добри резултати се получават и при дървесните видове – *Populus alba* L. и *Robinia pseudoacacia* L. 'Tsarevets'. Най-нисък добив на глюкоза е постигнат при *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle.

От проведените кинетични изследвания на процеса ензимна хидролиза на ПТ дървесина на изследваните БРДВ, са установени кинетичните параметри на процеса. При анализ на получените данни са определени зависимости, касаещи структурните особености на дървесните видове.

На *Фигура 27* и *28* е показана връзката между стойностите на активираща енергия и предекспоненциалния множител с плътността на изследваните БРДВ.



Фигура 27. Зависимост на предекспоненциалния множител от плътността на изследваните БРДВ



Фигура 28. Зависимост на активиращата енергия от плътността на изследваните БРДВ

От представените данни се вижда, че с увеличаване на плътността стойностите на E и $\ln \lambda$ намаляват, зависимостта е линейна и се описва с *Уравнение 8* и *9*:

$$E = E^0 - m \cdot \rho \quad (8)$$

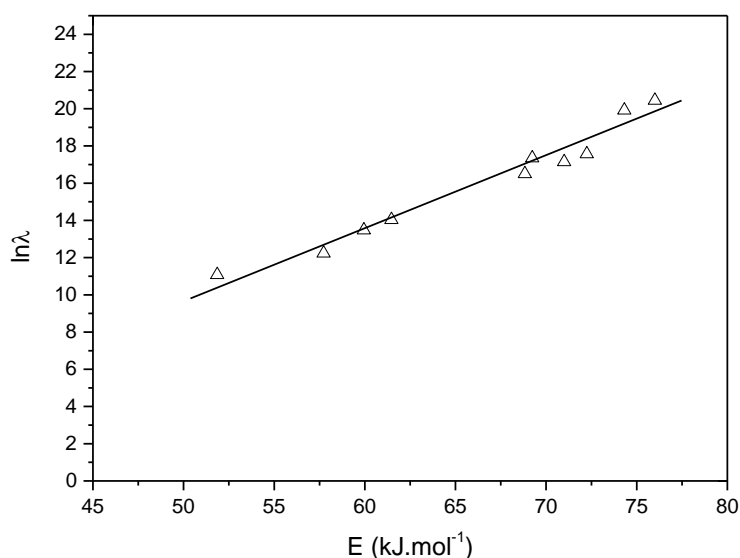
$$\ln \lambda = \ln \lambda^0 - n \cdot \rho \quad (9)$$

където: E^0 , m , $\ln \lambda^0$ и n са емпирични константи.

Скоростта на процеса се влияе, както от активираща енергия, така и от предекспоненциалния множител. Когато тези противодействащи фактори се променят едновременно с увеличаването на плътността, тогава се наблюдава т.нар. компенсационен ефект (Фигура 29), коефициента на корелация е 0.9796. Този ефект се отнася до $\ln \lambda$ и E в една обща линейна зависимост, описана от Уравнение 10:

$$\ln \lambda = \ln \lambda^0 - \frac{n}{m} E^0 + \frac{n}{m} E \quad (10)$$

където наклона на получената права (Фигура 29), представлява отношението $\frac{n}{m}$, което е 0.39 mol kJ^{-1} .

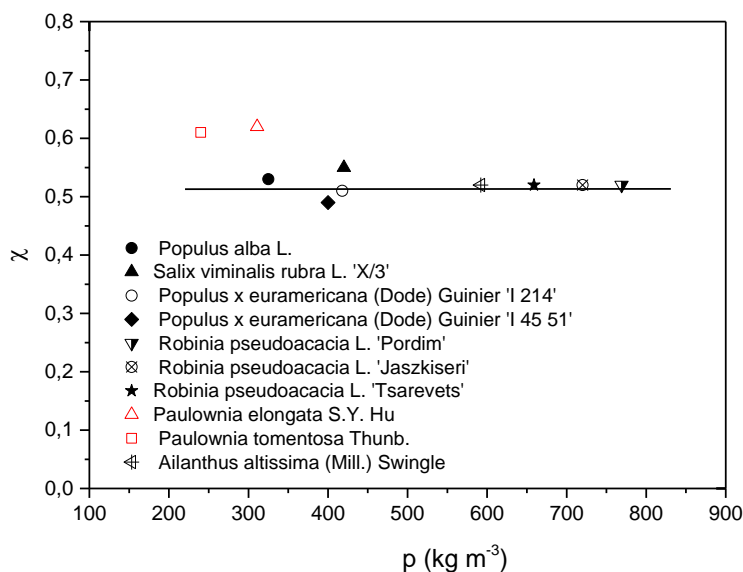


Фигура 29. Компенсационен ефект между предекспоненциалния множител и активиращата енергия

Изведеният общ компенсационен ефект при изследваните БРДВ показва, че процеса ензимна хидролиза протича при едновременно изменение на енергетичните и ентропийни фактори и се подчинява на една и съща зависимост. Стойности на $\ln \lambda$ са по-високи при дървесните видове с по-ниска плътност. Зависимостта на активираща енергия от плътността при изследваните БРДВ може да бъде обяснена с промяна на механизма на процеса. При по-ниска плътност химичните взаимодействия оказват преобладаващ ефект и E е по-висока. При по-висока плътност стеричните затруднения нарастват. Процесът на хидролиза е ограничен от дифузия на големите ензимни молекули в капилярната система на влакнестата матрица, в резултат на което

стойностите на E са по-ниски. Комбинацията от химично взаимодействие и дифузионен процес влияе върху скоростта на процеса ензимна хидролиза на изследваните БРДВ с различна плътност.

Коефициентът на нееднородност χ практически не зависи от плътността на дървесните видове и има стойност ~ 0.5 (Фигура 30). По-високи стойности на χ се наблюдават при БРДВ от сем. Paulowniaceae.



Фигура 30. Зависимост на коефициента на нееднородност χ от плътността на изследваните БРДВ

От топохимичното уравнение на Prout-Tompkins (Уравнение 2) може да се изведе Уравнение 11, като се включи температурната зависимост и привидната скоростната константа k в уравнението на Arrhenius.

$$\alpha = \frac{1}{1 + \left(\lambda \cdot e^{-E/RT} \cdot t \right)^{-\chi}} \quad (11)$$

където: t е реакционното време (min), а T е температурата (K).

При известни стойности на активиращата енергия E , предекспоненциалния множител λ и коефициента на нееднородност χ , Уравнение 11 може да се използва за симулиране и контрол на ензимните процеси.

ИЗВОДИ

В резултат от проведените изследвания могат да се направят следните изводи:

1. Изследваните бързорастящи дървесни видове от сем. Salicaceae, Fabaceae, Paulowniaceae и Simaroubaceae, са със сходен химичен състав, като се наблюдава тенденция за по-ниско съдържание на лигнин при дървесните видове с ниска плътност.

2. Предварителното паро-взривно третиране (при отсъствие на допълнителни катализатори) на дървесина с ниска плътност, може да се провежда при по-меки условия (по-ниски температура и налягане), спрямо дървесината, характеризираща се с плътност над 350 kg m^{-3} , като не се наблюдава ясно изразена зависимост между добив и плътност на дървесината.

3. Ефективността на ензимната хидролиза зависи от вида на дървесината и от нейната плътност, като най-висок добив на глюкоза се постига при *Paulownia tomentosa* Thunb.

4. Кинетиката на целулазна хидролиза при изследваните БРДВ се подчинява на топохимичен кинетичен механизъм и се описва най-точно от модифицираното уравнение на Prout-Tompkins.

5. Установено е, че активиращата енергия остава постоянна във времето, от което може да се съди, че системата целулоза-ензим е еднородна в енергетично отношение.

6. Предекспоненциалният множител A намалява в хода на процеса, което означава, че ентропийната нееднородност на дървесината е определяща за понижението на скоростта на хидролиза.

7. С увеличаване на плътността на дървесината намаляват активиращата енергия и предекспоненциалният множител на процеса.

8. Установен е компенсационен ефект между предекспоненциалния множител и активиращата енергия в началото на процеса, който е общ за всички дървесни видове.

9. Коефициентът на нееднородност χ не зависи от плътността на дървесината, а неговата стойност е показател за дифузионно ограничение на процеса.

10. На базата на кинетичните изследвания е изведена зависимост от температурата и времето, която може да се използва за контрол на процеса на ензимна хидролиза.

НАУЧНИ ПРИНОСИ

1. Изследван е за първи път потенциалът на бързорастящи дървесни видове, отглеждани в Р България, като суровина за получаване на захари за биоетанол.

2. Установен е топохимичен кинетичен механизъм и дифузионно ограничение на целулазната хидролиза на паро-взривно третираната маса от бързорастящи дървесни видове.

3. Получени са значими корелации, които дават възможност за контролиране на кинетиката на ензимна хидролиза при получаване на захари за биоетанол.

4. Установена е зависимост, при която с намаление на плътността на дървесните видове се подобрява ефективността на ензимната хидролиза, при определящо влияние на предекспоненциалния фактор на процеса.

СПИСЪК НА НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ

I. Публикации в списания с IF:

1. Valchev I., Yavorov N., Petrin S., **Topochemical kinetic mechanism of cellulase hydrolysis on fast-growing tree species**, *Holzforschung*, 70(12), 1147-1153, 2016.

II. Публикации в пълен текст в сборници с редактор, издадени в чужбина

1. Yavorov N., Valchev I., Petrin S., **Black locust wood – kinetics aspects and potential for cellulase hydrolysis to glucose for bioethanol production**, 18th International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry, 09-11 September 2015, Vienna, Austria, Proceedings, Volume 2, pp. 280-283, ISBN 978-3-900932-24-4.

СПИСЪК НА ДОКЛАДИ И ПОСТЕРИ

1. Яворов Н., Петрин Ст., Вълчев И., **Изследване потенциала на бързорастящи дървесни видове и селскостопанска-лигноцелулозна биомаса за получаване на биоетанол**, Заключителна научна конференция по проект BG051PO001-3.3.06-0038, 29.09.2014 г. (Институт по Физикохимия към БАН).
2. Yavorov N., Petrin S., Valchev I., **Topochemical kinetic mechanism of enzyme hydrolysis of steam-exploded poplar**, COST Action FP1105 fifth workshop – 11-12 November 2014, Thessaloniki, Greece (Physics School, Aristoteles University).
3. Yavorov N., Valchev I., Petrin S., **Kinetic study of the enzymatic hydrolysis of *Robinia pseudoacacia* L. for bioethanol production**, Forestry: Bridge to the future, 06-09 May 2015, Sofia, Bulgaria.
4. Yavorov N., Valchev I., Petrin S., **Black locust wood – kinetics aspects and potential for cellulase hydrolysis to glucose for bioethanol production**, 18th International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry – 09-11 September 2015, Vienna, Austria (Universität für Bodenkultur Wien (BOKU)).
5. N. Yavorov, I. Valchev, G. Radeva, **Comparative analysis of topochemical kinetic equations applied to cellulase hydrolysis of lignocellulosic biomass**, Ninth National Conference on Chemistry (Science and Technology for Better Life), 29 September – 1 October 2016, Sofia, Bulgaria.