

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕЛАИДИНООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДЕФЕКАЦИИ СОКА

д.т.н. Загородний Петр Павлович, д.т.н. Хомичак Любомир Михайлович,
к.т.н. Попова Инна Вадимовна

Национальный университет пищевых технологий, г.Киев

Аннотация. Для оптимизации процесса образования красящих веществ в процессе основной дефекации сока приведены исследования химических превращений и математическое моделирование.

Ключевые слова. Дефекация, оксиметилфурфурол, сахарное производство, математическая оптимизация.

Summary. To optimize the process of formation of coloring agents in the main defecation juice are the study of chemical transformations and mathematical modeling.

Key words. Defecation, hydroxymethylfurfural, sugar production, mathematical optimization.

Процессы превращения сахаров в свеклосахарном производстве достаточно подробно исследованы [1]. Из сахарозы при гидролизе образуется инвертный сахар - эквимолярная смесь глюкозы и фруктозы, которые при дальнейшем распаде обуславливают окрашивание сахарных растворов в производстве, а также затрудняют проведение технологических процессов. Предложены различные схемы преобразования указанных моносахаридов, которые проходят через фенольную форму [2,3] . При всей сложности путей преобразований моносахаридов в производственных условиях, можно выделить два основных:

- 1) конечными продуктами преобразований являются органические кислоты;
- 2) конечным продуктом преобразований является красители.

Основными процессами, которые проходят при основной дефекации является разложение ряда органических несхаров сока (амидов кислот, солей аммония, редуцирующих веществ), а также омыление жиров, доосаждение анионов кислот и создание избытка извести, необходимого для получения достаточного количества CaCO_3 на I сатурации. В результате разложения амидов (аспарагина, глутамин и др.) выделяется аммиак. В результате разложения редуцирующих сахаров образуются органические кислоты: молочная, уксусная, муравьиная и другие, дающие с известью растворимые соли Ca^{2+} , которые ухудшают кристаллизацию сахара. Эти реакции происходят, как следствие реакций Майара (меланоидинообразования). Сущность этой реакции состоит в том, что низкомолекулярные продукты распада белков (пептиды, аминокислоты), содержащие свободную аминогруппу ($-\text{NH}_2$), могут вступать в реакцию с соединениями, в состав которых входит карбонильная группа $-\text{C}=\text{O}$, например, с альдегидами и восстанавливающими сахарами (фруктозой, глюкозой), в случае чего происходит разложение как аминокислоты, так и сахара. Из аминокислоты образуются альдегид, аммиак и диоксид углерода, а из сахара - фурфурол и оксиметилфурфурол, которые, в свою очередь, вступают в реакции с аминокислотами, образуют окрашенные продукты, так называемые меланоидины, и при разложении превращаются в органические кислоты - левуленовую и муравьиную [4]. Целью нашего исследования было установление механизмов основных химических реакций, протекающих в процессе дефекации диффузионного сока для оптимизации этого процесса. Задача распада редуцирующих веществ с учетом разложения сахарозы решена П.П.Загородним [5]. Известно, что реакции превращения сахаров при высокой температуре и щелочности в условиях горячей степени основной дефекации продолжаются с образованием оксиметилфурфурола и продуктов его полимеризации и далее - органических кислот [2].

Рассмотрим следующую схему превращения сахаров:



где C_x – сахароза; I – инвертный сахар; C_0 – оксиметилфурфурол и продукты его полимеризации; K_m – кислоты; K_1, K_2, K_3 – константы скорости соответствующих реакций, мин^{-1} .

Приведенной схеме соответствует следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_x}{d\tau} = -K_1 C_x \\ \frac{dI}{d\tau} = K_1 C_x - K_2 I \\ \frac{dC_0}{d\tau} = K_2 I - K_3 C_0 \\ \frac{dK_m}{d\tau} = K_3 C_0 \end{cases} \quad (2)$$

Решение первого уравнения системы известно:

$$C_x = C_{x_0} (1 - e^{-K_1 \tau}), \quad (3)$$

где C_{x_0} – начальная концентрация сахарозы в растворе, % к массе СВ;

τ – длительность процесса, мин.; K_1 – константа скорости распада сахара, мин^{-1} .

Решение второго уравнения, которое дает изменение концентрации инвертного сахара с учетом разложения сахарозы, получено П.П.Загородним [5]:

$$I = I_0 e^{-K_2 \tau} + C_{x_0} \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 \tau} - e^{-K_2 \tau}), \quad (4)$$

где I_0 – начальная концентрация инвертного сахара в растворе, % к массе СВ;

K_2 – константа скорости распада инвертного сахара, мин^{-1} .

Третье уравнение системы (2) запишем в таком виде:

$$\frac{dC_0}{d\tau} + K_3 C_0 = K_2 I \quad (5)$$

Это уравнение Бернулли [7]. Его решение найдем, приравнивая левую часть к нулю. После интегрирования получим:

$$C_0 = A \cdot e^{-K_3\tau}, \quad (6)$$

де А – постоянная интегрирования.

Уравнение (5) с учетом (4) можно записать так:

$$\frac{dC_0}{d\tau} + K_3 C_0 = K_2 \left[I_0 e^{-K_2\tau} + Cx_0 \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left(e^{-K_1\tau} - e^{-K_2\tau} \right) \right], \quad (7)$$

Т.е. правая часть уравнения является функцией времени. Значит и постоянная А в уравнении (6) является функцией времени.

Продифференцируем уравнение (6) по τ , получим:

$$\frac{dC_0}{d\tau} = -K_3 A e^{-K_3\tau} + e^{-K_3\tau} \frac{dA}{d\tau} \quad (8)$$

Подставляя уравнения (6) и (8) в (7) получим:

$$\frac{dA}{d\tau} e^{-K_3\tau} - K_3 A e^{-K_3\tau} + K_3 A e^{-K_3\tau} = K_2 \left[I_0 e^{-K_2\tau} + Cx_0 \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left(e^{-K_1\tau} - e^{-K_2\tau} \right) \right] \quad (9)$$

или

$$dA = K_2 e^{K_3\tau} \left[I_0 e^{-K_2\tau} + Cx_0 \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left(e^{-K_1\tau} - e^{-K_2\tau} \right) \right] d\tau \quad (10)$$

Разобьем последнее выражение на три отдельных интеграла:

$$A_1 = IK_2 \int e^{(K_3-K_2)\tau} d\tau = \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} e^{(K_3-K_2)\tau} + C_1 \quad (11)$$

$$A_2 = \frac{Cx_0 K_1 K_2}{K_2 - K_1} \int e^{(K_3-K_1)\tau} d\tau = \frac{Cx_0 K_1 K_2}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)} e^{(K_3-K_1)\tau} + C_2 \quad (12)$$

$$A_3 = \frac{Cx_0 K_1 K_2}{K_2 - K_1} \int e^{(K_3-K_2)\tau} d\tau = \frac{Cx_0 K_1 K_2}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_2)} e^{(K_3-K_2)\tau} + C_3 \quad (13)$$

Тогда после подстановки этих интегралов в (10) получим:

$$A = \frac{K_2}{K_3 - K_2} \left(I_0 - \frac{Cx_o K_1}{K_2 - K_1} \right) e^{(K_3 - K_2)\tau} + \frac{Cx_o K_1 K_2}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)} e^{(K_3 - K_1)\tau} + B, \quad (14)$$

где $B = C_1 + C_2 + C_3$ - постоянная интегрирования.

Учитывая последнее выражение (14) из (6) получаем:

$$C_0 = \frac{K_2}{K_3 - K_2} \left(I_0 - \frac{Cx_o K_1}{K_2 - K_1} \right) \cdot e^{-K_2\tau} + \frac{Cx_o K_1 K_2}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1)} \cdot e^{-K_1\tau} + B e^{-K_3\tau} \quad (15)$$

Постоянную интегрирования B в последнем выражении можно определить по начальным условиям: при $\tau=0$, $C_0 = C_0^0$.

$$B = C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \quad (16)$$

Тогда уравнение (15) с учетом (16), будет иметь вид:

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} \cdot e^{-K_2\tau} + \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{e^{-K_1\tau}}{K_3 - K_1} - \frac{e^{-K_2\tau}}{K_3 - K_2} \right) + \\ &+ \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \right] e^{-K_3\tau} = \\ &= \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{e^{-K_1\tau} - e^{-K_3\tau}}{K_3 - K_1} + \frac{e^{-K_3\tau} - e^{-K_2\tau}}{K_3 - K_2} \right) + \\ &+ \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} \left(e^{-K_2\tau} - e^{-K_3\tau} \right) + C_0^0 e^{-K_3\tau} \end{aligned} \quad (17)$$

Уравнение (17) определяет концентрацию оксиметилфурфузола и продуктов его полимеризации в любой момент проведения процесса. Из уравнения (17) получаем: $\tau=0$, $C_0 = C_0^0$, а при $\tau \rightarrow \infty$, $C_0 \rightarrow 0$, т.е. при $\tau \rightarrow \infty$ и сахара, и инвертный сахар, и оксиметилфурфузол распадутся до конечных веществ - в основном органических кислот и красящих соединений, что подтверждает корректность полученного решения. Выражение (17) имеет максимум, соответствующий максимальной концентрации оксиметилфурфузола C_0 в дефецированном соке. Этот максимум легко найти по условию $\frac{dC_0}{d\tau} = 0$.

$$\frac{dC_0}{d\tau} = -\frac{I_0 K_2^2}{K_3 - K_2} e^{-K_2 \tau} - \frac{Cx_0 K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{K_1 e^{-K_1 \tau}}{K_3 - K_1} - \frac{K_2 e^{-K_2 \tau}}{K_3 - K_2} \right) - \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{Cx_0 K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \right] K_3 e^{-K_3 \tau} = 0 \quad (18)$$

В уравнении (18) две неизвестные K_3 та τ_{\max} . Значения τ_{\max} , т.е. продолжительности процесса основной дефекации, при котором наблюдается максимальная концентрация в соке оксиметилфурфурола и продуктов его полимеризации в зависимости от температуры процесса, определены Л.И.Танащук [6].

Учитывая, что эксперименты [6] были проведены на модельном растворе (1% инвертного сахара в воде с добавлением $\text{Ca}(\text{OH})_2$), уравнение (18) для этих условий примет вид:

$$\frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} \left(K_3 e^{-K_3 \tau} - K_2 e^{-K_2 \tau} \right) = 0, \quad (19)$$

считая что начальная концентрация оксиметилфурфурола и продуктов его полимеризации (C_0^0), а также сахарозы (Cx_0) равнялись нулю.

А так как $\frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} \neq 0$, можно найти по условию:

$$K_3 e^{-K_3 \tau_{\max}} - K_2 e^{-K_2 \tau_{\max}} = 0 \quad (19a).$$

Учитывая для заданной температуры процесса K_2 и τ_{\max} известны, то уравнения для определения K_3 можно записать так:

$$K_3 e^{-K_3 \tau_{\max}} - const = 0 \quad (19b).$$

Например, для температуры 90°C при условиях дефекации получаем $\tau_{\max}^{90^\circ} = 4,8 \text{ хв}$. K_2 для этих же условий рассчитали по данным [5] $K_2 = 0,266283$.

Тогда $const = K_2 e^{-K_2 \tau_{\max}^{90^\circ}} = 0,266283 \cdot e^{-0,266283 \cdot 4,8} = 0,074173$. (При изменении температуры изменяются K_2 и τ_{\max} !).

Используя эти данные, и рассчитывая K_1 , K_2 в зависимости от температуры процесса и pH_t (K_1 рассчитали по данным [4], K_2 рассчитали по выражению (19б) для приведенных температур [2] при соответствующей .
Данные расчетов приведены в табл.1.

Таблица 1

Значения τ_{max}^i и констант скоростей соответствующих реакций в зависимости от температуры процесса основной дефекации ($t_0 = 0,3\%$ к массе СВ сока, $Cx_o = 87\%$).

Температура процесса, °С	70	80	90
$K_1, \text{МИН}^{-1}$	$1,616717 \cdot 10^{-6}$	$4,37364 \cdot 10^{-6}$	$1,070346 \cdot 10^{-5}$
$K_2, \text{МИН}^{-1}$	0,0701239	0,139256	0,266283
$K_3, \text{МИН}^{-1}$	0,30969	0,24467	0,15947
$K_3, \text{МИН}^{-1}$ рассчитано по уравнению (20)	0,31387	0,2270	0,15987

Зависимость K_3 от температуры процесса может быть описана уравнением:

$$K_3 = 9,875 \cdot 10^{-5} t^2 - 2,35 \cdot 10^{-2} \cdot t + 1,475 \quad (20)$$

t – температура процесса.

Так как кинетика процесса распада редуцирующих веществ изменяется при $t \approx 60^\circ\text{C}$ [1], то уравнение (20) явно не годится для более низких температур. Концентрация оксиметилфурфурола и продуктов его полимеризации в модельном растворе в зависимости от времени дефекации может быть определена выражением:

$$\frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} \left(e^{-K_2 \tau} - e^{-K_3 \tau} \right) \quad (17a)$$

Расчеты по выражению (17а) концентрации оксиметилфурфурола и продуктов его полимеризации в модельном растворе (1% инвертного сахара) показывают, что при 90°C только 18,1% инвертного сахара при его разложении образует вышеупомянутые вещества, при 80°C - 25,8%, а при 70°C - 40,3%. Зависимость степени преобразований инвертного сахара в оксиметилфурфурол и продукты его полимеризации от температуры процесса дефекации может быть описана уравнением:

$$\varphi = 0,034 \cdot t^2 - 6,525 \cdot t + 329,9 \quad (21)$$

Таким образом, с одной стороны, со снижением температуры процесса степень превращения инверта с образованием оксиметилфурфурола и продуктов его полимеризации возрастает, но при этом значительно возрастает скорость его превращения в органические кислоты. С другой стороны, устойчивость оксиметилфурфурола и продуктов его полимеризации возрастает с повышением температуры (K_3 уменьшается!), хотя известно, что скорость химических реакций возрастает с ростом температуры. Поэтому при проведении дефекации при низкой температуре 40-50°C оксиметилфурфурол быстрее превращается в органические кислоты. При этом его концентрация в самом соке значительно меньше, чем при проведении дефекации при температуре 85-90°C. То есть при наличии холодной степени дефекации в технологической схеме, снижается количество красящих веществ, образованных из инвертного сахара. Более интенсивное разложение оксиметилфурфурола при низких температурах подтверждается тем, что в технологических схемах очистки диффузионного сока с холодной степенью основной дефекации получают менее окрашенные продукты. Этот факт является еще одним доказательством важной роли оксиметилфурфурола в образовании красящих веществ в условиях сахарного производства. Из последнего уравнения системы (2) находим, учитывая выражение (17):

$$\begin{aligned}
&= dKm = K_3 \left\{ \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} \cdot e^{-K_2 \tau} + \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{e^{-K_1 \tau}}{K_3 - K_1} - \frac{e^{-K_2 \tau}}{K_3 - K_2} \right) + \right. \\
&+ \left. \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \right] e^{-K_3 \tau} \right\} d\tau \quad (22)
\end{aligned}$$

Интегрируя, получим:

$$\begin{aligned}
K_m = K_3 \left\{ -\frac{I_0}{K_3 - K_2} \cdot e^{-K_2 \tau} - \frac{Cx_o}{K_2 - K_1} \left(\frac{K}{K_3 - K_1} e^{-K_1 \tau} - \frac{K_1}{K_3 - K_2} e^{-K_2 \tau} \right) - \right. \\
\left. - \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \frac{1}{K_3} e^{-K_3 \tau} \right] \right\} + D \quad (23)
\end{aligned}$$

где D – постоянная интегрирования.

Постоянную интегрирования D найдем по начальному условию: при $\tau = 0$

$K_m = 0$. Тогда

$$\begin{aligned}
D = \frac{I_0 K_3}{K_3 - K_2} + \frac{Cx_o K_3}{K_2 - K_1} \left(\frac{K_2}{K_3 - K_1} - \frac{K_1}{K_3 - K_2} \right) + \\
+ \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \right] \quad (24)
\end{aligned}$$

А тогда уравнение (23) с учетом (24) будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
K_m = K_3 \left\{ -\frac{I_0}{K_3 - K_2} e^{-K_2 \tau} - \frac{Cx_o}{K_2 - K_1} \left(\frac{K_2}{K_3 - K_1} e^{-K_1 \tau} - \frac{K_1}{K_3 - K_2} e^{-K_2 \tau} \right) - \right. \\
- \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \right] \frac{1}{K_3} e^{-K_3 \tau} \left. \right\} + \\
+ \frac{I_0 K_3}{K_3 - K_2} + \frac{Cx_o K_3}{K_2 - K_1} \left(\frac{K_2}{K_3 - K_1} - \frac{K_1}{K_3 - K_2} \right) + \\
+ \left[C_0^0 - \frac{I_0 K_2}{K_3 - K_2} - \frac{Cx_o K_1 K_2}{K_2 - K_1} \left(\frac{1}{K_3 - K_1} - \frac{1}{K_3 - K_2} \right) \right] \quad (25)
\end{aligned}$$

после преобразований получим:

$$K_m = \frac{Cx_o}{K_2 - K_1} \left\{ \frac{K_2}{K_3 - K_1} \left[K_3 \left(1 - e^{-K_1 \tau} \right) - K_1 \left(1 - e^{-K_3 \tau} \right) \right] - \right.$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{K_1}{K_3 - K_2} \left[K_3 \left(1 - e^{-K_2 \tau} \right) - K_2 \left(1 - e^{-K_3 \tau} \right) \right] \Bigg\} + \\
& + \frac{I_0}{K_3 - K_2} \left[K_3 \left(1 - e^{-K_2 \tau} \right) - K_2 \left(1 - e^{-K_3 \tau} \right) \right] + C_0^0 \left(1 - e^{-K_3 \tau} \right)
\end{aligned}
\tag{25a}$$

Уравнение (25a) определяет концентрацию конечных продуктов последовательной реакции разложения сахарозы через инвертный сахар, оксиметилфурфурол и продукты его полимеризации в органические кислоты. При $\tau = 0$ $K_m = 0$, а при $\tau \rightarrow \infty$, $K_m = Cx_o + I_0 + C_0^0$, т.е. в начале реакции конечные продукты отсутствуют в соке при $\tau \rightarrow \infty$ сахар, инверт и оксиметилфурфурол разлагаются до конечных продуктов. В уравнении (23) принято, что исходная концентрация раствора $K_m^0 = 0$, так как в условиях дефекации органические кислоты тут же нейтрализуются избытком извести, образуя растворимые соли. Так как химизм преобразования самих сахаров, начиная с разложения моносахаридов, не установлен, то невозможно применить стехиометрические коэффициенты и установить количественную связь этих преобразований, но пропорциональную связь, без сомнения, можно описать с помощью полученных уравнений. При этом концентрация инвертного сахара отнесена к начальной и умножена на 100, концентрация оксиметилфурфуrolа и продуктов его полимеризации приведены в % к массе СВ. Расчет данных выполнен по следующим исходным данным: $C_{x_o} = 87,0\%$ к массе сухих веществ; $I_0 = 0,3\%$ к массе сухих веществ; $C_0^0 = 0$; $K_m^0 = 0$; $t = 90^\circ C$; избыток $Ca(OH)_2$.

Кроме того, принято, что константа скорости преобразований оксиметилфурфуrolа и продуктов его полимеризации осталась такой же, как и в модельных растворах, т.е. не зависит от наличия сахарозы и других соединений в соке.

Выводы.

1 Исследована кинетика образования оксиметилфурфуrolа и продуктов его полимеризации на модельных растворах и в условиях основной дефекации при различных температурных и временных режимах. Доказано, что при проведении дефекации при низкой температуре 40-50°C оксиметилфурфуrol быстрее превращается в органические кислоты. При этом его концентрация в самом соке значительно меньше, чем при проведении дефекации при

температуре 85-90°C. То есть при наличии холодной степени дефекации в технологической схеме, снижается количество красящих веществ, образованных из инвертного сахара.

2. С помощью математических расчетов подтверждена справедливость полученных экспериментальных результатов, а значит можно утверждать, что использование приведенных математических вычислений целесообразно при проведении и прогнозировании производственного процесса основной дефекации.

Библиография:

- 1.Сапронов А.Р., Колчева Р.А., Красящие вещества и их влияние на качество сахара. – М.:Пищ. Пром-сть.1975. – 348с.
- 2.Архипович Н.А. Общая технология сахаристых веществ. – К.: «Вища школа», 1970. – с.25.
- 3.Prey V. Vznik barbiv a farbiva v cukrovarnickom priemysle a ich odstranovanie. – «Lista cukrovarnicke», - 1970, №12, p.266-272.
- 4.Нахманович М.И. Реакции моносахаридов. – М.: Пищепромиздат,1960. – 169с.
- 5.Загородний П.П. Совершенствование процессов очистки полупродуктов сахарного производства и их аппаратного оформления: Дис. №33456745 д-р техн. наук – К., 1994. – 373с.
- 6.Танащук Л.И. Способ очистки соков сахарного производства а максимальным использованием адсорбционного эффекта. Автореф.дис., канд. техн. наук. – К.,1981. – 24с.
- 7.Смирнов В.И. Курс высшей математики. Том II. Изд.двадцать первое, стереотипное. – М.: «Наука», 1974. – с.23-28.