

**B.Sh.Kedelbayev, A.M. Yessimova,  
D.E.Kudassova, G.S. Rysbayeva, Z.K.Narymbaeva**

M.Auezov SKSU, Shymkent, Kazakhstan  
[dariha\\_uko@mail.ru](mailto:dariha_uko@mail.ru)

## STUDY THE PROCESS OF OBTAINING OF SUGAR ALCOHOL FROM GUZA-PAYA CELLULOSE BY HYDROLYTIC HYDROGENATION IN THE PRESENCE OF SUPPORTED COPPER CATALYST

**Abstract.** The results of studying supported copper catalysts in the reaction to produce of the sugar alcohol from guza-paya cellulose are presented. Single-stage organization of process enables the production of compound such as sorbitol from plant polysaccharides by hydrolysis-hydrogenation, which is one of the most promising sources of raw materials for industry. The copper catalyst was prepared by impregnation, there was further added ferroalloy (FS) in an amount of 5% by weight of copper. The influence of the test temperature within 140-220 OS was studied in the process implementation of the chemical hydrolytic hydrogenation of guza-paya cellulose to sorbitol. Cellulose conversion parameters (19,34-23,24%), selectivity to sorbitol (10,24-13,44%) and total yield (14,9-16,1%) are much lower at temperatures of 140 and 160 °C than at 180 °C. Study of hydrogen pressure effect on the process of chemical hydrolytic hydrogenation of guza-paya cellulose was carried out in the range of 2.0 to 10.0 MPa. The reaction time varied from 20 to 100 min. The optimal course time of the catalytic conversion process of guza-paya cellulose in our chosen conditions was determined at 60 min. Cellulose conversion was insignificant to sixty minutes of reaction, and after sixty minutes its values are in the range of error.

**Keywords:** guza-paya, sugar alcohol, sorbitol, cellulose, catalyst, chemical hydrolysis, biomass, polysaccharides

**Б.Ш.Кедельбаев, А.М. Есимова,  
Д.Е. Кудасова, Г.С. Рысбаева, З.К.Нарымбаева**

ЮКГУ им. М.Ауезова, Шымкент, Казахстан

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГУЗА-ПАИ САХАРНОГО СПИРТА МЕТОДОМ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННОГО МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

**Аннотация.** В статье приведены результаты по изучению нанесенных медных катализаторов в реакции получения из целлюлозы гуза-пай сахарного спирта. Одностадийная организация процесса делает возможным получение из растительного полисахарида путем гидролиза-гидрирования такого соединения, как сорбит, который является одним из самых перспективных источников сырья для промышленности. Медный катализатор готовили методом пропитки, в него дополнительно добавляли ферросплав (FS) в количестве 5% от массы меди. При осуществлении процесса химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-пай в сорбит влияние температуры опыта изучали в пределах 140-220 °C. При температурах 140 и 160 °C показатели конверсии целлюлозы (19,34-23,24%), селективности по сорбиту (10,24-13,44%) и суммарного выхода (14,9-16,1%) гораздо ниже, чем при 180 °C. Исследование влияния давления водорода на

процесс химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-паи проводили в интервале от 2,0 до 10,0 МПа. Время реакции варьировалось от 20 до 100 минут. Оптимальным временем протекания процесса каталитической конверсии целлюлозы гуза-паи в выбранных нами условиях определено 60 минут. До шестидесятой минуты реакция конверсия целлюлозы незначительная, а после шестидесяти ее значения находятся в пределах погрешности.

**Ключевые слова:** гуза-пая, пивная дробина, сорбит, целлюлоза, катализатор, химический гидролиз, биомасса, полисахариды.

**Введение.** Растущий интерес к использованию растительной биомассы, богатой полисахаридами, обуславливает поиск оптимальных методов ее переработки. Проблема использования ресурсов целлюлозосодержащего сырья осложняется тем, что существующие традиционные технологии гидролиза растительного сырья с применением сильных кислот и щелочей связаны с образованием значительного количества побочных продуктов [1-6]. При этом получаемые в гидролизной промышленности среды содержат не более 2-3% сахаров. Перерабатывать такие среды экономически невыгодно вследствие высоких энергетических и приведенных затрат [7-15]. Особый интерес представляет поиск каталитических технологий одностадийного, так называемого «one-pot», получения ценных веществ напрямую из целлюлозы, исключающего технологические стадии выделения и очистки полупродуктов. Одностадийная организация процесса делает возможным получение из растительного полисахарида путем гидролиза-гидрирования такого соединения, как сорбит, который является одним из самых перспективных источников сырья для промышленности [16-19].

**Методы исследования.** Нами ранее было показана возможность получения целлюлозы из гуза-паи методом автогидролиза. Данная целлюлоза была нами использована для реализации совмещенного (гибридного) процесса гидролиз-гидрирование с целью получения сорбита. Процесс химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-паи осуществляли в стальном реакторе объемом 100 см<sup>3</sup> в водной среде при интенсивном перемешивании в интервале температур- 140-220 °С, давления водорода-2,0-10,0 МПа, продолжительности протекания реакции-2-100 минут.

**Результаты исследования.** Анализ образующихся полиолов осуществляли методом бумажной хроматографии. Медный катализатор готовили методом пропитки, в него дополнительно добавляли ферросплав (FS) в количестве 5% от массы меди. При осуществлении процесса химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-паи в сорбит влияние температуры опыта изучали в пределах 140-220 °С. Из таблицы 1. видно, что оптимальной температурой опыта является 180 °С, т.к. при этой температуре нами было получено максимальные селективность по сорбиту и суммарные выходы сорбита и маннита. При температурах 140 и 160 °С показатели конверсии целлюлозы (19,34-23,24%), селективности по сорбиту (10,24-13,44%) и суммарного выхода (14,9-16,1%) гораздо ниже, чем при 180 °С. Несмотря на то, что при температурах 200-220 °С конверсия целлюлозы гуза-паи значительно возрастает (75,04-73,24%), наблюдается снижение селективности по сорбиту (8,64-7,94) и суммарного выхода 9,64-8,84%. Это объясняется появлением в растворе других веществ, например, полиолов с числом атомов ниже пяти [20].

Таблица 1 - Влияние температуры опыта на процесс химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-паи  
Условия опыта: 0,5 г. 3% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(FS), 60 минут, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=6,0 МПа

№/№	T °С	Степень конверсии, %	Селективность по сорбиту, %	Селективность по манниту, %	Суммарный выход, %
1.	140	19,34	10,24	1,24	14,9
2.	160	23,24	13,44	1,74	16,1
3.	180	51,84	20,64	1,84	21,44
4.	200	75,04	8,64	0,14	9,64
5.	220	73,24	7,94	0,04	8,84

Исследование влияния давления водорода на процесс химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-паи проводили в интервале от 2,0 до 10,0 МПа. Из таблицы 2

видно, что с увеличением давления водорода степень конверсии целлюлозы возрастает от 41,14 до 76,64 %. Однако селективность по сорбиту имеет максимум при давлении 6,0 МПа. То есть, доля нужного нами продукта- сорбита с увеличением давления водорода выше 6,0 МПа снижается за счет образования пятиатомных спиртов. Это выражается в росте суммарного выхода полиолов. Таким образом, нами в качестве оптимального давления выбрано 6,0 МПа.

Таблица 2 - Влияние давления водорода на процесс химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-пай  
Условия опыта: 0,5 г. 3% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ФС), 60 минут, T<sub>оп</sub>= 180 ° С

№/№	P H <sub>2</sub> , МПа	Степень конверсии,%	Селективность по сорбиту,%	Селективность по манниту,%	Суммарный выход,%
1.	2,0	41,14	11,84	0,54	12,34
2.	4,0	50,44	12,34	0,64	13,04
3.	6,0	51,84	20,64	1,84	21,44
4.	8,0	75,44	17,74	1,64	30,14
5.	10,0	76,64	15,34	1,54	31,64

В таблице 3. приведены экспериментальные данные по исследованию закономерностей изменения скорости химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-пай от времени протекания реакции. Время реакции варьировалось от 20 до 100 минут. Оптимальным временем протекания процесса каталитической конверсии целлюлозы гуза-пай в выбранных нами условиях определено 60 минут. До шестидесятой минуты реакция конверсия целлюлозы незначительная, а после шестидесяти ее значения находятся в пределах погрешности. Такая же закономерность наблюдается и с показателем селективности по сорбиту.

Таблица 3 - Зависимость скорости химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-пай от времени протекания процесса  
Условия опыта: 0,5 г. 3% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ФС), T<sub>оп</sub>= 180 ° С, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=6,0 МПа

№/№	t, мин	Степень конверсии, %	Селективность по сорбиту, %	Селективность по манниту, %	Суммарный выход, %
1.	20	37,04	13,94	1,84	17,74
2.	40	43,34	16,54	1,94	20,14
3.	60	51,84	20,64	1,84	21,44
4.	80	53,24	19,14	1,04	22,54
5.	100	53,84	18,84	0,94	22,74

**Выводы.** Таким образом, нами показана возможность получения из целлюлозы гуза-пай сорбита методом гидролитического гидрирования в присутствии нанесенного медного катализатора. Определены оптимальные условия процесса: температура опыта-180 ° С, давление водорода- 6 МПа, продолжительность реакции- 60 минут.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сушкова В.И., Воробьева Г.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества, Киров, 2007.- 204с.
- [2] Вураско А.В. и др. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозных материалов при переработке отходов сельскохозяйственных культур, Химия растительного сырья, 2006 г., №4, -5-10 с.
- [3] Сакович Г.В. и др. Результаты комплексной переработки биомассы, Ползуновский сборник, 2008 г., №3, -259-266 с.
- [4] Perez, S., Mazeau, K. Conformation, structures, and morfologies of celluloses // Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. Second edition / Ed. Severian Dimitriu. – New York:Marcel Dekker, 2005. – P. 41-64.
- [5] Zhang, Z. C. Emerging Catalysis for 5-HMF Formation from Cellulosic Carbohydrates // New and Future Developments in Catalysis / Ed. Steven L. Suib. - Amsterdam: Elsevier, 2013. - P. 53-71.
- [6] Громов Н.В. Каталитические методы переработки целлюлозы в водной среде в ценные химические вещества, Дис.канд. хим. наук, Новосибирск. 2016. - 155 с.
- [7] Ташкараев Р.А., Турабджанов С.М., Кедельбаев Б.Ш. Ферросплавные никелевые катализаторы для синтезе циклогексана// Вестник МКТУ им.А.Яссави – Туркестан. – 2011. -№ 2. С.49-51.
- [8] Туртабаев С.К., Ташкараев Р.А. Кедельбаев Б.Ш. Катализатор для получения циклогексана.// Заявка № 009736 от 08.04.2011 года на получения Инновационного патента РК.

- [9] Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А., Алиев Р.Г. Основы химии целлюлозы и древесины: учебно-методическое пособие. СПб.: ГОУВПО СПбГУ РП, 2010. - 23с.
- [10] Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова, В. Е. Тарабанько Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород// Российский химический журнал (Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. №3.1. С. 4-20.
- [11] Кузнецов, Б.Н. Каталитические методы в получении химических продуктов из древесной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. 1989. Т. 6. С. 383-396.
- [12] Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. 1996. №11. С.47-53.
- [13] Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е. Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. №3. С.33-41.
- [14] Азаров В. И., Буров А.В., Оболенская А.В. Микрокристаллическая целлюлоза. Химия древесины и синтетических полимеров:учебник для вузов. СПб.,1999. С.578-579.
- [15] Deng W., Liu M., Tan X., Zhang Q., Wang Y. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts. // Journal of Catalysis. 2010. Vol. 271. - P. 22 – 32.
- [16] Торполов М.А., Тарабукин Д.В., Фролова С.В., Щербаклова Т.П., Володин В.В. Ферментативный гидролиз порошковых целлюлоз, полученных различными методами. // Химия растительного сырья. 2007. №3. -С. 69–76.
- [17] Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Обрезкова М.В., Скиба Е.А., Ильясов С.Г., Сакович Г.В., Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Кольванов Н.А., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья // Ползуновский вестник. 2010. № 4-1. С. 158 – 167.
- [18] Благина В. В. Сверхкритическая вода// Химия и жизнь. – 2007. – №8.
- [19] Григорьев М.Е. Исследование катализатора Ru/полимерная матрица в жидкофазном гидрировании D-глюкозы до D-сорбита// дис. канд. хим. наук. Тверь. 2012. -135 с.
- [20] Шюрупа М.П., Блишников З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сверхспитый полистирол – первый нанопористый полимерный материал // Российские нанотехнологии. – 2009. Т. 4. № 9-10. - С. 109 - 117.

## REFERENCES

- [1] V.I Sushkova, G.I.Vorob'eva Bezothodnaja konversija rastitel'nogo syr'ja v biologicheski aktivnye veshhestva, Kirov, 2007.- 204s.
- [2] A.V. Vurasko i dr. Resursosberegajushhaja tehnologija poluchenija celljuloznyh materialov pri pererabotke othodov sel'skohozjajstvennyh kul'tur, Himija rastitel'nogo syr'ja, 2006 g., №4, -5-10 s.
- [3] G.V. Sakovich i dr. Rezul'taty kompleksnoj pererabotki biomassy, Polzunovskij sbornik,2008 g.,№3, -259-266 s.
- [4] Perez, S., Mazeau, K. Conformation, structures, and morfologies of celluloses // Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. Second edition / Ed. Severian Dimitriu. – New York:Marcel Dekker, 2005. – P. 41-64.
- [5] Zhang, Z. C. Emerging Catalysis for 5-HMF Formation from Cellulosic Carbohydrates // New and Future Developments in Catalysis / Ed. Steven L. Suib. - Amsterdam: Elsevier, 2013. - P. 53-71.
- [6] Gromov N.V. Kataliticheskie metody pererabotki celljulozy v vodnoj srede v cennye himicheskie veshhestva, Dis.kand. him. nauk, Novosibirsk. 2016. - 155 s.
- [7] Tashkaraev R.A., Turabdžhanov S.M., Kedel'baev B.Sh. Ferrosplavnnye nikeljevyje katalizatory dlja sinteze ciklogeksana // Vestnik MKTU im.A.Jassavi – Turkestan. – 2011. -№ 2. S.49-51.
- [8] Turtabaev S.K., Tashkaraev R.A. Kedel'baev B.Sh. Katalizator dlja poluchenija ciklogeksana.// Zajavka № 009736 ot 08.04.2011 goda na poluchenija Innovacionnogo patenta RK.
- [9] Terent'eva Je.P., Udoenko N.K., Pavlova E.A., Aliev R.G. Osnovy himii celljulozy i drevesiny: uchebno-metodicheskoe posobie. SPb.: GOUVPO SPbGU RP, 2010.- 23s.
- [10] B. N. Kuznecov, S. A. Kuznecova, V. E. Taraban'ko Novye metody poluchenija himicheskijh produktov iz biomassy derev'ev sibirskih porod// Rossijskij himicheskij zhurnal (Zhurnal rossijskogo himicheskogo obshhestva im. D.I. Mendeleeva). 2004. Т. XLVIII. №3.1. С. 4-20.
- [11] Kuznecov, B.N. Kataliticheskie metody v poluchenii himicheskijh produktov iz drevesnoj biomassy // Himija v interesah ustojchivogo razvitija. 1989. Т. 6. С. 383-396.
- [12] Gal'brajht L.S. Celljulozja i ee proizvodnye // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1996. №11. С.47-53.
- [13] Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir E. Ju. Mikrokrystallicheskaja celljulaza: struktura, svojstva i oblasti primenenija (obzor) // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2013. №3. С.33-41.
- [14] Azarov V. I., Burov A.V., Obolenskaja A.V. Mikrokrystallicheskaja celljulozja. Himija drevesiny i sinteticheskijh polimerov:uchebnik dlja vuzov. SPb.,1999. S.578-579.
- [15] Deng W., Liu M., Tan X., Zhang Q., Wang Y. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts. // Journal of Catalysis. 2010. Vol. 271. P. 22 – 32.
- [16] Torpolov M.A., Tarabukin D.V., Frolova S.V., Shherbakova T.P., Volodin V.V. Fermentativnyj gidroliz poroshkovykh celljuloz, poluchennykh razlichnymi metodami. // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2007. №3. S. 69–76.
- [17] Budaeva V.V., Mitrofanov R.Ju., Zolotuhin V.N., Obrezkova M.V., Skiba E.A., Il'jasov S.G., Sakovich G.V., Oparina L.A., Vysockaja O.V., Kolyvanov N.A., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Puti polnoj i jekologicheski chistoj pererabotki vozobnovljaemogo rastitel'nogo syr'ja // Polzunovskij vestnik. 2010. № 4-1. S. 158 – 167.
- [18] Blagina V. V. Sverhkriticheskaja voda// Himija i zhizn'. – 2007. – №8.
- [19] Grigor'ev M.E. Issledovanie katalizatora Ru/polimernaja matrica v zhidkofaznom gidrirovanii D-gljukozy do D-sorbita// dis. kand. him. nauk. Tver'. 2012. -135 s.

[20] Cjurupa M.P., Blinnikova Z.K., Proskurina N.A., Pastuhov A.V., Pavlova L.A., Davankov V.A. Sverhshhityj polistiroл – pervyj nanoporistyj polimernyj material // Rossijskie nanotehnologii. – 2009. T. 4. № 9-10. S. 109 - 117.

ӘОЖ: 541.128

**Б.Ш. Кедельбаев, А.М. Есимова, Д.Е. Кудасова, Г.С. Рысбаева, З.К. Нарымбаева**

М.Әуезов атындағы ОҚМУ, Шымкент қ., Қазақстан

### **ТАСЫМАЛДАНАТЫН МЫС КАТАЛИЗАТОРЫ ҚАТЫСЫНДА ГИДРОЛИТИКАЛЫҚ ГИДРЛЕУ ӘДІСІМЕН ҚОЗА-ПАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗАСЫНАН ҚАНТ СПИРТІН АЛУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ**

**Аннотация.** Мақалада коза-пая целлюлозасынан қант спиртін алу реакциясында тасымалданатын мыс катализаторларын зерттеу нәтижелері келтірілген. Процесті бір сатыда жүргізу қантты спирт тәріздес қосылысты гидролиз-гидрлеу жолымен өсімдіктер полисахаридтерінен алудың тиімділігін арттырады, бұл өнім өнеркәсіптер үшін тиімді шикізат көзі болып табылады. Мыс катализаторын қанықтыру әдісімен дайындайды, онда қосымша мыс массасынан 5% мөлшерде ферроқұймалар (FS) қолданылады. Қоза-пая целлюлозасынан қантты спирт алу үшін химиялық гидролитикалық гидрлеу процесін жүзеге асыру кезінде температураның әсерін зерттеу сынақтары 140-220 °С температуралар аралығында жүргізілді. Температуралар 140°С және 160°С кезінде целлюлоза конверсиясының көрсеткіштері (19,34-23,24%), сорбит бойынша селективтілігі (10,24-13,44%) және шығу қосындысы (14,9-16,1%), бұл мәні 180°С температураға қарағанда біршама төмен болады. Қоза-пая целлюлозасын химиялық гидролитикалық гидрлеу процесіне қысымның әсерін зерттеу 2,0 ден 10,0 МПа дейінгі интервалда жүргізілді. Реакцияның жүру уақыты 20-дан 100 минут аралығын құрайды. Біздің тандап алынған жағдайларымызда коза-пая целлюлозасының каталитикалық конверсиясы процесінің оптималды жүру уақыты 60 минутты құрайды. Целлюлоза конверсиясының 60 минутқа дейінгі реакциясы нақты шамада өзгермейді, ал 6 минут өткенде оның мәні шектеулі уақыттан ауытқыды.

**Түйін сөздер:** коза-пая, сыра үгіндісі, целлюлоза, катализатор, химиялық гидролиз, биомасса, полисахаридтер.

#### **Сведения об авторах:**

*Кедельбаев Бахытжан Шилмирзаевич* – доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»;

*Есимова Анар Маденовна* – кандидат химических наук, доцент, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»;

*Кудасова Дариха Ерадиловна* – магистр, преподаватель, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»;

*Рысбаева Гулнар Султанбековна* - кандидат технических наук, старший преподаватель, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»;

*Нарымбаева Зауре Каркыновна* - кандидат химических наук, доцент, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»