

**NEWS**

**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 68 – 72

UDC 541.128

**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)

**DEVELOPMENT OF OPTIMAL CATALYST SYSTEMS FOR  
THE PRODUCTION OF XYLITOL FROM BEER PELLET  
POLYSACCHARIDES**

**Abstract.** The article presents the results on the development of optimal catalyst systems for the production of xylitol from beer pellet polysaccharides for the production of xylitol in the column set-up with batch operation in the hydrogenation of beer pellet polysaccharides, some alloyed copper, cobalt and nickel catalysts, promoted ferroalloys were tested. As a raw material in the column set-up with batch operation it was used beer pellet from Shymkent brewery.

By increasing the hydrogen pressure in the system, the speed of its reproduction on the surface of the catalyst is increased and this helps to increase the reaction rate and the yield of xylitol. The xylitol yield at 6 MPa for the most active Ni-Al-FS catalyst is 95.9%. The optimum hydrogen pressure for a process of continuous hydrolytic hydrogenation of beer pellet polysaccharides in column setup with batch operation is 5 MPa, and the pressure increase of up to 6 MPa has no appreciable action.

One of the main process parameters is the hydrogen pressure, an increase which raises the concentration of hydrogen in solution and on surfaces.

Thus, process of hydrolytic hydrogenation of beer pellet polysaccharides to produce xylitol has been developed. The optimum composition of catalysts and process conditions were determined.

**Keywords:** beer pellet, sorbitol, cellulose, catalyst, chemical hydrolysis, biomass, polysaccharides.

УДК 541.128

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

ЮКГУ им. М.Ауезова, Шымкент, Казахстан

**РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КСИЛИТА ИЗ ПОЛИСАХАРИДОВ  
ПИВНОЙ ДРОБИНЫ**

**Аннотация.** В статье приведены результаты по разработке оптимальных каталитических систем для получения ксилита из полисахаридов пивной дробины. Для получения ксилита на колонной установке периодического действия в процессе гидрирования полисахаридов пивной дробины испытаны некоторые сплавные медные, кобальтовые и никелевые катализаторы, промотированные ферросплавами. В качестве сырья в колонной установке периодического действия использовали пивную дробину Шымкентского пивоваренного завода.

Одним из основных технологических параметров является давление водорода, увеличение которого повышает концентрацию водорода в растворе и на поверхности.

При увеличении давления водорода в системе, скорость его воспроизводства на поверхности катализатора увеличивается и это способствует возрастанию скорости реакции и выхода ксилита. Выход

ксилита при 6 МПа для самого активного Ni-Al-FS катализатора составляет 95,9%. Оптимальное давление водорода для процесса непрерывного гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины в колонной установке периодического действия составляет 5 МПа, а повышение давления до 6 МПа не оказывает заметного действия.

Таким образом, нами разработан процесс гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины с целью получения ксилита. Определены оптимальные по составу катализаторы и условия проведения процесса.

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

**Введение.** В настоящее время ежегодно на пивоваренных заводах уходит в отходы миллионы тонн пивной дробины. При таких масштабах умелое и бережное использование отходов и побочных продуктов не только может дать ощутимый доход переработчику этих отходов, но и устранить угрозу загрязнения окружающей среды. Создавшаяся экологическая ситуация остро требует решения вопроса утилизации многотонных отходов пивной дробины, т.к. использование ее на корм скоту – нерациональный и экономически не обоснованный путь. Из-за роста антропогенной и техногенной нагрузки на экологическую систему в настоящее время проявляется безжалостное потребительское отношение к природе. К числу основных путей решения этой проблемы следует отнести внедрение экологически безвредных технологий, глубокую переработку природных и продовольственных ресурсов с обязательной утилизацией отходов производства – вторичного сырья [1-10]. Так как к основным источникам загрязнения природной среды относится и пищевая промышленность, в том числе и пивоваренное производство – поставщик многотоннажного отхода и ценнейшего продукта – пивной дробины. Однако высокая влажность (70-80%), способность к быстрому загниванию с выбросом в атмосферу высокотоксичных веществ гидролиза и гниения (индол, скатол, фурфурол) с одной стороны, и специфический состав пивной дробины, содержащий протеины и углеводы, обуславливают целесообразность ее вовлечения в хозяйственный оборот, что решает двуединую задачу: ресурсосбережение и охрана окружающей среды [11-16]. Перспективно еще одно решение проблемы утилизации пивной дробины, особенно для регионов, обладающих развитой пивоваренной промышленностью – получение на ее основе ксилита. Это особенно актуально, учитывая неуклонный рост потребности в ксилите – энергетическом сахарозаменителе, необходимом для больных сахарным диабетом – болезни XXI века [17-20].

Цель настоящих исследований – разработка процесса гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины в ксилит.

**Методы исследования.** С целью разработки оптимальных каталитических систем для получения ксилита на колонной установке периодического действия в процессе гидрирования полисахаридов пивной дробины испытаны некоторые сплавные медные, кобальтовые и никелевые катализаторы, промотированные ферросплавами.

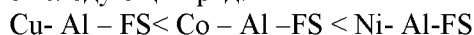
**Результаты исследования.** В качестве сырья в колонной установке периодического действия использовали пивную дробину Шымкентского пивоваренного завода. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты одновременного гидролиза и гидрирования пивной дробины в колонной установке периодического действия.

Условия: давление - 4 МПа, температура = 100°C, размер гранул катализатора 6-8мм, pH=3,5

Катализатор	Выход ксилита, %
Cu - Al	68,4
Cu- Al – FS	79,2
Co – Al – FS	86,4
Ni- Al- FS	91,7

Из таблицы 1 видно, что исследованные катализаторы проявляют абсолютную активность по ксилиту, по активности образуют следующий ряд:



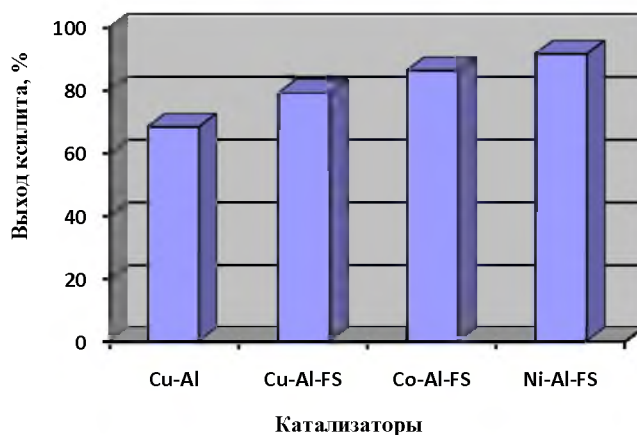


Рисунок 1 - Выход ксилита в колонной установке

Одним из основных технологических параметров является давление водорода, увеличение которого повышает концентрацию водорода в растворе и на поверхности

Таблица 2 - Влияние давления водорода на выход ксилита при одновременном гидролизе и гидрирования пивной дробины в колонной установке периодического действия  
Условия: температура = 120<sup>0</sup>С, размер гранул катализатора: 6-8мм, рН=3,5

Катализатор	P <sub>H<sub>2</sub></sub> , МПа	Выход ксилита, %
Cu-Al	2	66,2
	4	69,4
	6	72,0
Cu-Al-FS	2	80,4
	4	83,2
	6	84,3
Co-Al-FS	2	89,6
	4	92,3
	6	94,0
Ni-Al-FS	2	90,5
	4	94,4
	6	95,9

Таблица 3 - Влияние температуры на выход ксилита при одновременном гидролизе и гидрирования пивной дробины в колонной установке периодического действия

Катализатор	T, °С	Выход ксилита, %
Cu-Al	60	59,3
	80	70,9
	100	70,2
Cu-Al-FS	60	74,6
	80	87,7
	100	84,8
Co-Al-FS	60	83,7
	80	94,8
	100	93,3
Ni-Al-FS	60	85,4
	80	96,3
	100	92,7

В таблице 2, приведены результаты исследования влияния давления водорода в интервале 2-6 МПа. При увеличении давления водорода в системе, скорость его воспроизводства на поверхности катализатора увеличивается и это способствует возрастанию скорости реакции и выхода ксилита. Выход ксилита при 6 МПа для самого активного Ni-Al-FS катализатора составляет 95,9%.

Оптимальное давление водорода для процесса непрерывного гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины в колонной установке периодического действия составляет 5 МПа, а повышение давления до 6 МПа не оказывает заметного действия.

В таблице 3 приведены результаты исследования влияния температуры опыта на выход ксилита. Из экспериментальных данных видно, наиболее высокие выходы ксилиты достигаются при температуре 80°C.

**Выводы.** Таким образом, нами разработан процесс гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины с целью получения ксилита. Определены оптимальные по составу катализаторы и условия проведения процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колпакчи, А.П. Вторичные материальные ресурсы пивоварения / А.П. Колпакчи, Н.В. Голикова, О.П. Андреева. – М.: Агропромиздат, 1996. – 160 с.
- [2] Руденко, Е.Ю. Современные тенденции переработки основных побочных продуктов пивоварения / Е. Ю. Руденко // Пиво и напитки. – 2007. - №2. - С. 66-68.
- [3] Васильев, А.В. Кислотный и ферментативный гидролиз отходов пивоваренной промышленности / А.В. Васильев [и др.] // Химическая технология. 2007. - Т.8. - №1. - С.17-21.
- [4] Сакович Г.В. и др. Результаты комплексной переработки биомассы, Ползуновский сборник. 2008. №3.- С. 259-266.
- [5] Громов Н.В. Каталитические методы переработки целлюлозы в водной среде в ценные химические вещества, Дис.канд. хим. наук, Новосибирск. 2016. - 155 с.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Кузнецов, Б.Н. Каталитические методы в получении химических продуктов из древесной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. 1989. Т. 6. С. 383-396.
- [11] Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. 1996. №11. С.47-53.
- [12] Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная промышленность, 1998. 512 с.
- [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] Горполов М.А., Тарабукин Д.В., Фролова С.В., Щербакова Т.П., Володин В.В. Ферментативный гидролиз поршковых 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., Колыванов 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] Цюрупа М.П., Блинникова 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] Kolpakchi, A.P. Vtorichnye material'nye resursy pivovarenija / A.P. Kolpakchi, N.V. Golikova, O.P. Andreeva. – М.: Agropromizdat, 1996. – 160 s.
- [2] Rudenko, E.Yu. Sovremennyye tendencii pererabotki osnovnykh pobochnykh produktov pivovarenija / E. Yu. Rudenko // Pivo i napitki. – 2007. - №2. - S. 66-68.
- [3] Vasil'ev, A.V. Kislotnyj i fermentativnyj gidroliz othodov pivovarennoj promyshlennosti / A.V. Vasil'ev [i dr.] // Himicheskaja tehnologija. 2007. - T.8. - №1.- S.17-21.
- [4] Sakovich G.V. i dr. Rezul'taty kompleksnoj pererabotki biomassy, Polzunovskij sbornik. 2008.-№3.- S. 259-266.
- [5] Gromov N.V. Kataliticheskie metody pererabotki celljulozuly v vodnoj srede v cennyye himicheskie veshhestva, Dis.kand. him. nauk, Novosibirsk. 2016. - 155 s.
- [6] Tashkaraev R.A., Turabdzhанov S.M., Kedel'baev B.Sh. Ferrosplavnyye nikel'evyye katalizatory dlja sinteze ciklogeksana // Vestnik MКТU im.A.Jassavi – Turkestan. – 2011. -№2. S.49-51
- [7] 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.

- [8] Terent'eva Je.P., Udovenko N.K., Pavlova E.A., Aliev R.G. Osnovy himii celljulozy i drevesiny: uchebno-metodicheskoe posobie. SPb.: GOUVPO SPbGU RP, 2010. - 23s.
- [9] B. N. Kuznecov, S. A. Kuznecova, V. E. Taraban'ko Novye metody polucheniya himicheskikh produktov iz biomassy derev'ev sibirskih porod// Rossijskij himicheskij zhurnal (Zhurnal rossijskogo himicheskogo obshhestva im. D.I. Mendeleeva). 2004. T. XLVIII. №3.1. С. 4-20.
- [10] Kuznecov, B.N. Kataliticheskie metody v poluchenii himicheskikh produktov iz drevesnoj biomassy // Himija v interesah ustojchivogo razvitija. 1989. T. 6. S. 383-396.
- [11] Gal'braj L.S. Celljuloza i ee proizvodnye // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1996. №11. С.47-53.
- [12] Fengel D., Vegener G. Drevesina (himija, ul'trastruktura, reakcii). M.: Lesnaja promyshlennost', 1998. - 512 s.
- [13] Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir E. Ju. Mikrokrystallicheskaja celljulaza: struktura, svojstva i oblasti primeneniya (obzor) // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2013. №3. С.33-41.
- [14] Azarov V. I., Burov A.V., Obolenskaja A.V. Mikrokrystallicheskaja celljuloza. Himija drevesiny i sinteticheskikh 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, poluchennyh 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 vozobnovljajemogo 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. 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.

ӨОЖ: 541.128

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

М.Әуезов атындағы ОҚМУ, Шымкент қ., Қазақстан

### **СЫРА ҮГІНДІСІ ПОЛИСАХАРИДТЕРІНЕН ҚСИЛИТ АЛУ ҮШІН ОПТИМАЛДЫ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕР ЖАСАУ**

**Аннотация.** Мақалада сыра үгіндісі полисахаридтерінен қсилит алу үшін оптималды каталитикалық жүйелер жасау бойынша нәтижелер келтірілген. Кезеңмен жұмыс жасайтын бағаналы қондырғыда қсилит алу үшін сыра үгіндісінің полисахаридтерін гидрлеу процесінде ферроқұймалармен промотирленген кейбір құймалы мыс, кобальт және никел катализаторлары сынақтан өткізілді. Кезеңмен жұмыс жасайтын бағаналы қондырғыда шикізат ретінде Шымкент сыра зауытының сыра үгінділері қолданылды.

Негізгі технологиялық параметрлердің бірі сутегі қысымы болып табылады, оны жоғарлату кезінде ері-тіндіде және жоғарғы бетінде сутегі концентрациясы артады.

Жүйеде сутегі қысымын арттыру кезінде катализатордың жоғарғы бетінде оның өндіру жылдамдығы жоғарлайды және бұл реакция жылдамдығы мен қсилит шығымына әсер етеді. 6МПа қысым кезінде қсилит шығымы ең белсенді катализатор Ni-Al-FS үшін 95,9% құрайды. Кезеңмен жұмыс жасайтын бағаналы қондырғыда сыра үгіндісі полисахаридтерін үздіксіз гидрлитикалық гидрлеу процесі үшін сутегінің оптималды қысымы 5 МПа құрайды, ал қысымды 6 МПа дейін жоғарлату кезінде нақты шамадағы өзгерістер байқалмайды.

Осылайша, бізбен қсилит алу мақсатында сыра үгіндісі полисахаридтерін гидрлитикалық гидрлеу процесі жүргізілді. Катализаторлардың құрамы бойынша оптималды түрі және процесі жүргізудің оптималды жағдайлары анықталды.

**Түйін сөздер:** сыра үгіндісі, сорбит, целлюлоза, катализатор, химиялық гидролиз, биомасса, полисахаридтер.

#### **Сведения об автора:**

**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»

**Құдасова 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»