

NEWS**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN****SERIES OF BIOLOGICAL AND MEDICAL**

ISSN 2224-5308

Volume 2, Number 314 (2016), 159 – 163

RESEARCH ON PROCESS OF RECEPTION OF SORBITE FROM GUZA-SHARES

**B. S. Kedelbaev, D. E. Kudasova, A. D. Dauylbaj,
R. A. Abildaeva, A. J. Lesbekova**

M. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: dariha_uko@mail.ru

Keywords: sorbite, guza-paya, polysaccharides, hydrolysis, glucose.

Abstract. In the given article the possibilities of expansion of assortment of vegetative raw materials was studied and the process of high-temperature hydrolysis of guza- pay polysaccharides (Φ -108, С-1727, 108 Φ) was investigated. Individual monosaccharides in hydrolysates were analyzed by paper chromatography with using of paper Filtrak FN-3, 11, 14 in systems of solvents butanol - acetic acid - water (4:1:5). Substances were found out by spraying by the first developing solution K_2SO_4 , and then by a mix of benzidine, acetone and hydrochloric acid in the ratio 10:2:1. Alloys were prepared in the high-frequency melting furnace by the developed technology. As a result of exothermic reactions the alloy temperature rose till 1700-1800°C. In graphite casting forms the alloy was cooled on air and crushed to grains of 0,25 mm. Activation of alloys was spent by chemical degradation by 10- water solution of the caustic sodium taken in quantity of 40 cm^3 on 1 g of alloy on a boiling water bath during 1 hour then the catalyst was washed up from alkali by water till neutral reaction on phenolphthalein. The received catalysts were used for glucose hydrogenation.

УДК 664.162.116

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СОРБИТА ИЗ ГУЗА-ПАИ

**Б. Ш. Кедельбаев, Д. Е. Кудасова, А. Д. Дауылбай,
Р. А. Абильдаева, С. Ж. Лесбекова**

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Аузова, Шымкент, Казахстан

Ключевые слова: сорбит, гуза-пая, полисахариды, гидролиз, катализатор.

Аннотация. В статье рассмотрены возможности расширения ассортимента растительного сырья и разработки технологии переработки, был исследован процесс высокотемпературного гидролиза полисахаридов гуза-пая (Φ -108, С-1727, 108 Φ). Индивидуальные моносахариды в гидролизатах анализировали бумажной хроматографией с использованием бумаги Filtrak FN-3, 11 и 14 в системах растворителей бутанол- уксусная кислота - вода (4:1:5). Вещества обнаруживали опрыскиванием сначала первым проявителем K_2SO_4 , затем смесью бензидина, ацетона и соляной кислоты в соотношении 10:2:1. Сплавы готовили в высокочастотной плавильной печи марки по разработанной нами технологии. В результате экзотермической реакции температура расплава поднималась до 1700-1800°C, который перемешивался в течении 3-5 минут индукционным полем. В графитовых изложницах сплав охлаждали на воздухе и измельчали до зерен 0,25 мм. Активацию сплавов проводили путем выщелачивания 10-ным водным раствором едкого натрия, взятом в объеме 40 cm^3 на 1 г сплава на кипящей водяной бане в течение 1 часа, после чего катализатор отмывали от щелочи водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Полученные таким образом катализаторы использовали для гидрирования глюкозы.

Введение. Основным фактором, сдерживающим переработку углеводсодержащего отходов переработки растительного сырья с получением моно- и полисахаридов, является невысокая рентабельность этих производств, обусловленная недостатками подготовки сырья, высокими энергозатратами, низким выходом целевого продукта, а также низкой экологичностью всего процесса. Переработка возобновляемого углеводсодержащего растительного сырья в промышленно важные химические вещества представляет большой практический интерес [1, 2].

Экономически целесообразно использовать углеводы, содержащиеся в дешевом и широко распространенном растительном сырье. По статистическим данным в Республике Казахстан среди сельскохозяйственных культур по урожайности лидируют пшеница и хлопок. Несмотря на то, что к настоящему времени разработан и осуществлен ряд мер по переработке и утилизации сельскохозяйственных растительных отходов, большая их часть является невостребованной. В связи с этим весьма перспективными, на наш взгляд, являются отходы возделывания хлопка. Основную их массу образует гуза-пая – стебли и корневища растений этой технической культуры [3-5].

Миллионы тонн гуза-пая остается на хлопковых плантациях после сбора хлопка в Центральной Азии и Южном Казахстане. Сравнительно незначительная часть этих отходов используется населением для бытовых нужд в качестве топлива. Другие попытки переработки гуза-пая не нашли какого-либо масштабного практического применения. Часто эти отходы сжигают непосредственно на полях, в основном же запахивают в почву, что влечет риск передачи с находящимися в почве остатками новым вегетациям хлопчатника болезни этой культуры – вилт, являющейся бичем хлопководства. Таким образом, разработка комплексной переработки путем осуществления процесса получения глюкозы и сорбита из гуза-пая позволит не только улучшить экологическую ситуацию, но и получить сырье и дополнительные продукты для промышленности [6-8].

Методика исследования

Поэтому с целью изучения возможности расширения ассортимента растительного сырья и разработки технологии переработки нами был исследован процесс высокотемпературного гидролиза полисахаридов гуза-пая (Φ -108, С-1727, 108 Φ). Индивидуальные моносахариды в гидролизатах анализировали бумажной хроматографией с использованием бумаги Filtrak FN-3, 11 и 14 в системах растворителей бутанол – уксусная кислота – вода (4:1:5). Вещества обнаруживали опрыскиванием сначала первым проявителем K_2SO_4 , затем смесью бензидина, ацетона и соляной кислоты в соотношении 10:2:1. Сплавы готовили в высокочастотной плавильной печи марки по разработанной нами технологии. В кварцевый тигель помещали рассчитанное количество алюминия и постепенно нагревали до 1000 – $1100^{\circ}C$, затем вводили рассчитанное количество никеля, железа и хрома. В результате экзотермической реакции температура расплава поднималась до 1700 – $1800^{\circ}C$, который перемешивался в течение 3–5 минут индукционным полем. В графитовых изложницах сплав охлаждали на воздухе и измельчали до зерен 0,25 мм. Активацию сплавов проводили путем выщелачивания 10-ным водным раствором едкого натрия, взятом в объеме 40 cm^3 на 1 г сплава на кипящей водяной бане в течение 1 часа, после чего катализатор отмывали от щелочи водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Полученные таким образом катализаторы использовали для гидрирования глюкозы. Для экспрессного выявления оптимального катализатора и изучения кинетических закономерностей опыты первоначально проводили в видоизмененном реакторе периодического действия. Аппарат снабжен герметическим приводом мощностью 0,6 кВт, скорость вращения мешалки 2800 об/мин, что позволяет убрать диффузионные осложнения реакции.

Обработку гуза-пая проводили в диапазоне температур 190 – $250^{\circ}C$ при варировании концентрации сернистой кислоты от 0,6 до 2,5 % масс. Оптимальная температура и продолжительность гидролиза гуза-пая сернистой кислотой составили соответственно температура 160 – $170^{\circ}C$ и 30–80 минут. С повышением концентрации сернистой кислоты наблюдается увеличение скорости распада сахаров.

Полученный очищенный глюкозный гидролизат подвергали гидрированию в присутствии никель-алюминий-железо-хромового катализатора. Из таблицы 1 видно, что исследуемые никелевые катализаторы в изученных нами условиях проявляют высокую активность и стабильность по

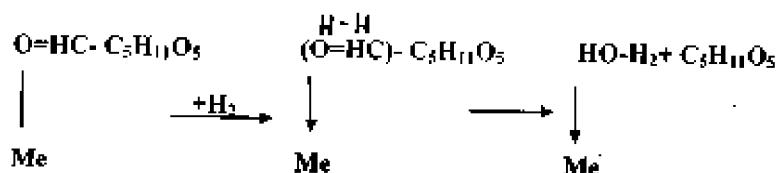
сорбита, скорость образования последнего меняется в зависимости количества легирующих металлов в исходных сплавах. Катализатор из сплава с 7,0% хрома проявляет наибольшую активность, выход сорбита на котором при 100°C и 6 МПа на 60 минуте гидрирования составляет 50,5%, а скорость гидрирования глюкозы в 1,46 раза выше, чем на скелетном никеле без добавки.

Таблица 1 – Влияние количества введенной добавки хрома на активность никель-алюминий-железного катализатора, ($P_{H_2} = 6$ МПа, Топ – 100 °C)

Добавка, %	t оп., °C	Выход сорбита (%) во времени (мин)					$W \cdot 10^4$ моль/г кт.мин
		0	10	20	40	60	
0	100	14,4	18,6	23,4	31,4	38,1	10,9
1,0	100	14,5	18,3	24,5	31,3	38,5	11,3
3,0	100	16,3	22,5	27,8	37,0	43,7	12,8
5,0	100	17,9	24,2	28,7	40,5	48,3	14,1
7,0	100	18,7	25,3	32,1	41,4	50,5	15,9
10,0	100	15,3	23,0	29,7	34,1	49,3	14,8

Показано, что с ростом давления водорода от 2 до 12 МПа и 40–120 °C скорость гидрирования глюкозы на промотированных хромом никель-алюминий-железо катализаторах увеличивается. Однако предельные значения давления водорода не установлены. "Кажущееся" стремления скорости реакции к обусловлено недостатком гидрируемого соединение на поверхности катализатора, о чем свидетельствует дробный порядок реакции по глюкозе. Порядок по водороду зависит как от температуры опыта, так и от давления водорода. Опыты по влиянию концентрации глюкозы и водорода показывают, что порядок реакции по гидрируемому веществу изменяется от нулевого до дробного, а по водороду – дробный.

Относительно низкую активность разработанных катализаторов, наблюдаемую в интервале температур 40–80°C можно объяснить интенсивной блокировкой активных центров молекулами ксилозы, что затрудняет диффузию к поверхности катализатора. Насыщение $>C=O$ группы при 40–80 °C и 2–12 МПа на промотированном ферротитаном катализаторе осуществляется по схеме:

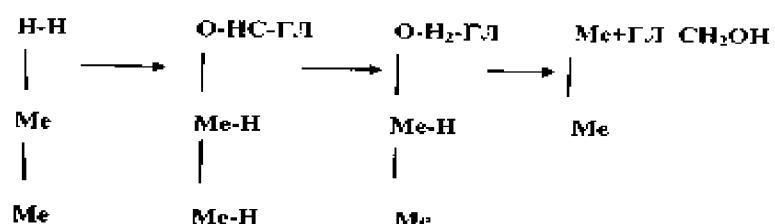


Кинетика процесса подчиняется уравнению:

$$W = K \cdot \exp - \frac{E}{RT} \cdot P_{H_2}^{nH_2}, \quad \text{где } nH_2 = 1.0$$

Можно предположить, что в этой области кинетические закономерности гидрирования ксилозы отвечают признакам 3 механизма Д. В. Сокольского.

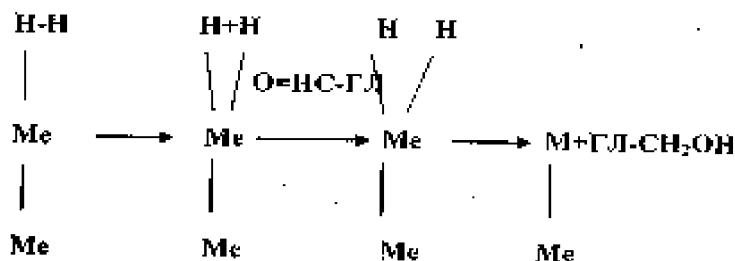
Более интенсивное возрастание скорости на исследуемых катализаторах интервале 90–100 °C обусловлено, по-видимому, увеличением количества центров за счет образования вакантных мест в d-слое металла путем d-s-p перехода. Насыщение $>C=O$ группы ксилозы при средних концентрациях адсорбированного водорода осуществляется по «поверхностному» (слитному) механизму:



Процесс лимитируется стадиями образования и разложения промежуточных комплексов и кинетика его на разработанных катализаторах подчиняется уравнению:

$$W=K \cdot \exp - \frac{E}{RT} \cdot P_{H_2}^{\Pi_{H_2}} \quad \text{где } nH_2 \leq 1,0 \\ P_{H_2} = 4-10 \text{ МПа, } T=80-120^\circ\text{C}$$

В области замедления скорости реакции (при 100–120 °С и 6–12 МПа) насыщение карбонильной группы ксилозы лимитируется активацией непредельного соединения. Порядок реакции по обоим реагирующим компонентам дробный. Механизм образования ксилита может быть описан по следующей схеме:



Кинетика процесса в этой области подчиняется уравнению:

$$W=K \cdot \exp - \frac{E}{RT} \cdot P_{H_2}^{nH_2} \cdot C_{Kc}^{\Pi_{Kc}} ; \quad \Pi_{H_2} < 1,0 \quad \Pi_{Kc} < 0$$

Выходы. Таким образом, нами исследован процесс получения сорбита из гуза-пай, выбран оптимальный катализатор гидрирования и изучена кинетика процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аблаев А.Р. Процессы гидролиза лигноцеллюлозсодержащего сырья и микробиологическая конверсия продуктов в анаэробных условиях: Дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2011. – 36 с.
- [2] Нуридинов Р.М. Эффективность процессов осахаривания соломы и оценка качества гидролизатов для культивирования сахаромицетов: Дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2012. – 38 с.
- [3] Панфилов В.И. Биотехнологическая конверсия углеводсодержащего растительного сырья для получения продуктов пищевого и кормового назначения: Дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2004.
- [4] Харина М.В. Предобработка и ферментативный гидролиз лигноцеллюлозсодержащих отходов сельского хозяйства: Дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2013. – 45 с.
- [5] Сушкина В.И., Вороб'ёва Г.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. – Киров, 2007. – 204 с.
- [6] Сербина Т.В. Разработка технологии активных углей из гуза-пай: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1993. – 56 с.
- [7] Харина М.В., Емельянов В.М. Исследование кинетики высокотемпературного гидролиза свекловичного жома сернистой кислотой // Вестник КТУ. – 2013. – № 18. – С. 106-191-193с.
- [8] Харина М. В., Емельянов В. М., Аблаев А. Р., Мокшина Н. Е., Ибрагимова Н. Н., Горшкова Т.А. Динамика выхода углеводов при высокотемпературном гидролизе пшеничной соломы сернистой кислотой // Химия растительного сырья. – 2014. – № 1. – С. 53-59.

REFERENCES

- [1] Ablaev A.R. Processy gidroliza lignocelljulozasoderzhashhego syr'ja i mikrobiologicheskaja konversija produktov v anajerobnyh uslovijah: Dis. ... kand. tehn. nauk. Kazan', 2011. 36 s.
- [2] Nuritdinov R.M. Jeffektivnost' processov osaharivaniya solomy i ocenka kachestva gidrolizatov dlja kul'tivirovaniya saharomicetov: Dis. ... kand. tehn. nauk. – Kazan', 2012. – 38 s.
- [3] Panfilov V.I. Biotehnologicheskaja konversija uglevodsoderzhashhego rastitel'nogo syr'ja dlja poluchenija produktov pishhevogo i kormovogo naznachenija: Dis. ... kand. tehn. nauk. Kazan', 2004.
- [4] Harina M.V. Predobrabotka i fermentativnyj gidroliz lignocelljulozsoderzhashhih othodov sel'skogo hozjajstva: Dis. ... kand. tehn. nauk. Kazan', 2013. 45 s.
- [5] Sushkova V.I., Vorob'jova G.I. Bezothodnaja konversija rastitel'nogo syr'ja v biologicheski aktivnye veshhestva. Kirov, 2007. 204 s.
- [6] Serbina T.V. Razrabotka tehnologii aktivnyh uglej iz guza-pai: Avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk. M., 1993. 56 s.

[7] Harina M.V., Emel'janov V.M. Issledovanie kinetiki vysokotemperaturnogo hidroliza sveklovichnogo zhoma sernistoj kislotoj // Vestnik KTU. 2013. № 18. S. 106-191-193.

[8] Harina M.V., Emel'janov V.M., Ablaev A.R., Mokshina N.E., Ibragimova N.N., Gorshkova T.A. Dinamika vyhoda uglevodov pri vysokotemperaturnom hidrolize pshenichnoj solomy sernistoj kislotoj // Himija rastitel'nogo syr'ja. – 2014. – № 1. – S. 53-59.

ҚОЗА-ПАЯДАН СОРБИТ АЛУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

Б. Ш. Кедельбаев, Д. Е. Кудасова, А. Д. Дауылбай, Р. А. Абильдаева, С. Ж. Лесбекова

М. О. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан

Түйін сөздер: сорбит, қоза-пая, полисахаридтер, гидролиздеу, катализаторлар.

Аннотация. Мақалада өсімдік шикізатының түрлерін көбейту және кайта өңдеу технологиясын жасау мүмкіндіктері қарастырылады, сонымен қатар қоза-пая полисахаридтерін жоғарғы температуралық гидролиз процесі зерттелді. Гидролизаттағы жеке моносахаридтерге бутанол-сірке қышқылы-су (4:1:5) еріткіштер жүйесінде 11 және 14 Filtrak FN-3 қағаздарын қолданып қағазды хроматографияда талдау жүргізілді. Заттарды алдымен бірінші анықтағыш K_2SO_4 шашу арқылы анықтайды, одан кейін бензидин, ацетон, тұз қышқылының 10:2:1 катынасындағы қоспасымен анықтауды жалғастырады.

Құймаларды біздің жасалу технологиямыз бойынша жоғарғы жиіліктегі балқытқыш пештерде дайындаиды. Экзотермиялық реакция нәтижелерінде балқыту температурасын $1700-1800$ $^{\circ}\text{C}$ температураға дейін жоғарлатады, оны 3-5 минут аралығында индукциялық аймақта арапастырады. Графитті ыдыстарда құймаларды суытып, 0,25 мм. дәнге дейінгі өлшемде майдалайды. Құймалардың белсенделілігін арттыруды құйдіргіш натрийдың 10%-тік сулы ерітіндісімен сілтілендеру жолымен жүргізеді, онда 1 г. құймага 40 cm^3 көлемде сілті алынады және қайнана су моншасында 1 сағат бойы ұстайды, одан кейін катализаторды сілтіден жуып, фенолфталеин бойынша бейтараптайды. Осындағы жолмен алынған катализаторларды глюкоzanы гидрлеу үшін қолданады.