

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), 150 – 154

**RESEARCH OF PROCESS OF XYLITOL SYNTHESIS
FROM BREWING WASTE**

B. Sh. Kedelbaev, D. E. Kudasova, A. D. Dauylbay, R. A. Abildaeva, A. Z. Mamitova

M. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan.
E-mail: dariha_uko@mail.ru

Keywords: xylitol, brewing waste, synthesis, catalyst.

Abstract. In the article one of the most perspective directions of chemical processing of xylose – catalytic hydrogenation is considered. Products formed in this process are in great demand in medicine, pharmaceutical, chemical, food and other branches of industry.

In experiments on hydrolysis the brewing waste was used with a solution of sulphurous acid with concentration till 4,0 % of weights. Character of dependence of the maximum concentration of reducing substances from concentration of acid has extreme character, the maximum is reached at concentration of acid about 1,2 % of weights. Dynamics of concentration of brewing waste has extreme character and depends on temperature of process, the optimum temperature is 160 °C.

The purpose of the further researches was studying of catalytic activity of fused cobalt (70% Al) catalysts with ferroalloy additives – ferrotitanium (FTi) in reaction of liquid phase hydrogenization of xylose from brewing waste.

Thus, experiences on influence of xylose concentration and hydrogen pressure show that the reaction order on hydrogenated substance changes from O till fractional, and on hydrogen the reaction order is fractional. We study the process of xylitol production from brewing waste, the optimum catalyst of hydrogenation is chosen, the kinetics of hydrogenation process is investigated.

УДК 541.128

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КСИЛИТА
ИЗ ПИВНОЙ ДРОБИНЫ**

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

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

Ключевые слова: ксилит, пивная дробина, синтез, катализатор.

Аннотация. В статье рассмотрено одно из наиболее перспективных направлений химической переработки ксилозы – каталитическое гидрирование, образующиеся при этом продукты пользуются большим спросом в медицине, фармацевтической, химической, пищевой и других отраслях промышленностью.

В экспериментах по гидролизу пивной дробины использовалась с раствором сернистой кислоты с концентрацией до 4,0 % масс. Характер зависимости максимальной концентрации редуцирующих веществ от концентрации кислоты носит экстремальный характер, максимум достигается при концентрации кислоты около 1,2 % масс. Динамика концентрации РВ носит экстремальный характер и зависит от температуры процесса, оптимальной является температура 160 °C.

Целью дальнейших исследований явилось изучение каталитической активности сплавных кобальтовых (70% Al) катализаторов с добавками ферросплава – ферротитана (ФТи) в реакции жидкокфазной гидрогенизации ксилозы из пивной дробины. Таким образом, опыты по влиянию концентрации ксилозы и давления водорода показывают, что порядок реакции по гидрируемому веществу изменяется от О до дробного, а по водороду – дробный. Нами изучен процесс получения ксилита из пивной дробины, выбран оптимальный катализатор гидрирования, исследована кинетика процесса гидрирования.

Введение. Поиск заменителей сахара, новых, безвредных для человека, низкокалорийных подслащающих веществ, интенсивно проводимый за последние годы во многих странах, обусловлен необходимостью оптимизации питания здоровых людей, а также возможностью решения вопросов рационального питания людей, страдающих определенными заболеваниями.

При общемировом объеме производства сахара около 130 млн т общая выработка заменителей сахара составляет до 15–20 млн т сахарного эквивалента

Одним из наиболее перспективных направлений химической переработки ксилозы является его каталитическое гидролизование, образующиеся при этом продукты пользуются большим спросом в медицине, фармацевтической, химической, пищевой и других отраслях промышленностью.

Химическая технология углеводов вообще обладает большими потенциальными возможностями, еще не раскрытыми полностью. Ресурсы непищевого углеводсодержащего сырья – полисахаридов, содержащихся в отходах переработки растительного сырья, составляют сотни миллионов тонн и, главное, ежегодно возобновляются, в отличие от традиционного химического сырья

Использование новых видов местного сырья требует детального рассмотрения условий его гидролиза, подбора новых эффективных катализаторов и других аспектов технологического оформления процесса. В свете вышеизложенного разработка технологии получения ксилита на базе местного сырья для нужд промышленности является значительной актуальной народно-хозяйственной проблемой.

В настоящее время пивоваренная промышленность – динамично развивающаяся отрасль, занимающая важную роль в экономике. Основным отходом производства пива является пивная дробина, являющаяся источником ценных веществ. Она содержит в своем составе клетчатку, протеин, жиры, гемицеллюлозы, крахмал и биологически активные вещества, представляет особый интерес как сырье для получения ряда ценных соединений, в том числе и в гидролизной промышленности. Солодовая дробина образуется как остаток после отделения жидкой фазы – пивного сусла – в процессе фильтрации затора. Дробина состоит из жидкой (45%) и твердой (55%) фаз. Твердая фаза дробины содержит оболочку и нерастворимую часть зерна [1].

Методика исследования. В полученных гидролизатах редуцирующие вещества определяли методом Макэна-Шоорля. 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 Al в виде слитков и постепенно нагревали до 1000–1100 °C, затем вводили рассчитанное количество кобальта и добавки промотирующего металла в виде стружки или порошка. 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 10–50%-ным водным раствором едкого натрия, взятым в объеме 40 см³ 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 гидролиза ксилозы.

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.

Результаты и обсуждения

В экспериментах по гидролизу пивная дробина использовалася раствор сернистой кислоты с концентрацией до 4,0 % масс. Характер зависимости максимальной концентрации редуцирующих веществ от концентрации кислоты носит экстремальный характер, максимум достигается при концентрации кислоты около 1,2 % масс. Динамика концентрации РВ носит экстремальный характер и зависит от температуры процесса, оптимальной является температура 160 °C.

Целью дальнейших исследований явилось изучение каталитической активности сплавных кобальтовых (70%Al) катализаторов с добавками ферросплава – ферротитана (ФТи) в реакции жидкофазной гидрогенизации ксилозы из пивной дробины.

Полученные нами результаты гидрирования ксилозы в присутствии разработанных катализаторов представлены в таблице.

Результаты исследования влияния добавки ферротитана на активность скелетного (70% Al) кобальта в реакции гидрирования ксилозы. Условия: 2,0 г катализатора, 100 °C, 5 МПа

| Добавки ФТи, % | Выход ксилита (%) во времени (мин) | | | W·10 ² , моль/г·кг·ч |
|----------------|------------------------------------|-------|-------|---------------------------------|
| | 30 | 60 | 90 | |
| Co-Al | 20,6 | 28,8 | 47,1 | 1,45 |
| 1,0 ФТи | 29,15 | 41,03 | 55,33 | 2,31 |
| 3,0 | 49,94 | 70,51 | 81,1 | 3,97 |
| 5,0 | 51,37 | 73,2 | 96,6 | 4,07 |
| 7,0 | 47,52 | 69,08 | 88,77 | 3,82 |
| 10,0 | 43,34 | 42,46 | 83,49 | 3,47 |

Из представленных в таблице данных видно, что скорость гидрирования ксилозы на модифицированных кобальтовых катализаторах в 1,6–2,8 раза выше, чем на скелетном Co (70% Al) без добавок. Наибольшую активность проявляют скелетные кобальтовые катализаторы из сплава с содержанием 5,0% ФТи.

Получено, что с ростом концентрации водного раствора ксилозы от 5 до 30% выход ксилита на всех катализаторах уменьшается, вследствие блокировки поверхности молекулами гидрируемого вещества, а скорость реакции остается постоянной или постепенно увеличивается в зависимости от условий проведения процесса. Постоянство скорости реакции от концентрации ксилозы на менее активных скелетных кобальтовых катализаторах, сохраняется в областях 40–60 °C и 6–12 МПа и 80–120 °C и 2–10 МПа, а при 8–120 °C и 10–12 МПа наблюдается ее постепенное увеличение. Постоянство скорости при изменении концентрации ксилозы свидетельствует о нулевом порядке по ксилозе, т.е. гидрирование в этих условиях осуществляется при полном насыщении поверхности катализаторов молекулами исходного вещества. Повышение скорости реакции с ростом концентрации ксилозы в условиях относительно высоких температур и давлении водорода на исследуемых катализаторах свидетельствует о дробном порядке реакции по гидрируемому веществу. Последнее обстоятельство обусловлено, по-видимому, недостатком непредельного соединения на поверхности в результате высокой скорости процесса при относительно жестких условиях. Также был изучен процесс гидрирования ксилозы на кобальтовых катализаторах с добавками ферротитана при различных температурах и давлениях водорода.

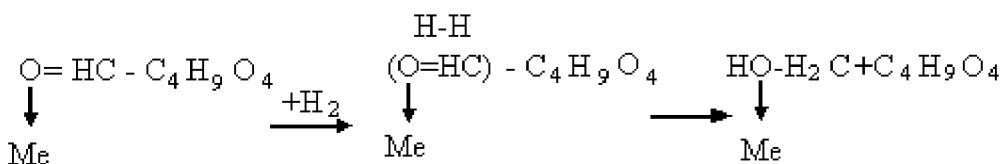
Показано, что с ростом давления водорода от 2 до 12 МПа и температуры опыта в интервале – 40–120 °C скорость гидрирования ксилозы по различному увеличивается в зависимости от природы промотирующих добавок в составе скелетной меди.

С ростом давления водорода от 2 до 12 МПа и 40–120 °C скорость гидрирования ксилозы на промотированных кобальтовых катализаторах увеличивается соответственно в 1,48–4,0 и 1,43–3,1 раза. На большинстве исследуемых катализаторов в области 20–80 °C скорость гидрирования ксилозы растет непрерывно с возрастанием давления водорода от 2 до 12 МПа. В области 80–120 °C, начиная с 8–10 МПа, скорость процесса замедляется. Однако предельные значения давления водорода в изученных нами условиях не установлены. Кажущееся стремление скорости реакции к пределу обусловлено, по-видимому, недостатком гидрируемого катализатора, о чем свидетельствует дробный порядок реакции по ксилозе. Зависимость логарифма скорости гидрирования ксилозы от логарифма давления водорода при низких температурах практически на всех катализаторах характеризуется прямыми, а в области 100–120 °C двумя прямолинейными участками. Порядок по водороду зависит как от температуры опыта, так и от давления водорода.

С ростом температуры опыта до 40–120 °С и давления водорода в пределах 2–12 МПа порядок реакции по водороду, вычисленный по первым участкам прямых, в зависимости от природы легирующих добавок в сплаве по различному понижается в пределах от 1,0 до 0,3. Порядок реакции по водороду в области замедления (вторые участки прямых) понижается от 0,5 до 0,1. Следует отметить, что наступление области замедления скорости реакции и стремление порядка реакции по водороду к нулю происходит тем быстрее, чем выше активность катализатора. Это обстоятельство в литературе объясняется изменением адсорбционных характеристик реагирующих компонентов и скорости движения молекул на поверхности к активным центрам.

Таким образом, опыты по влиянию концентрации ксилозы и давления водорода показывают, что порядок реакции по гидрируемому веществу изменяется от 0 до дробного, а по водороду – дробный.

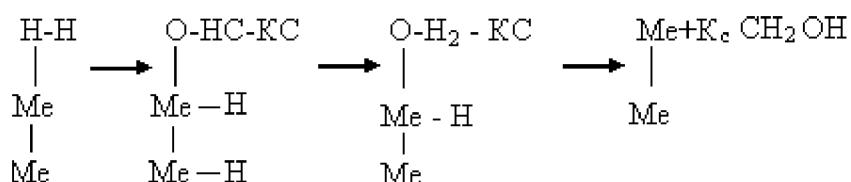
Относительно низкую активность разработанных катализаторов, наблюдаемую в интервале температур 40–80 °С можно объяснить интенсивной блокировкой активных центров молекулами ксилозы, что затрудняет диффузию к поверхности катализатора. Насыщение >C=O группы при 40–80 °С и 2–12 МПа на промотированном ферротитаном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



Кинетика процесса подчиняется уравнению:

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

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

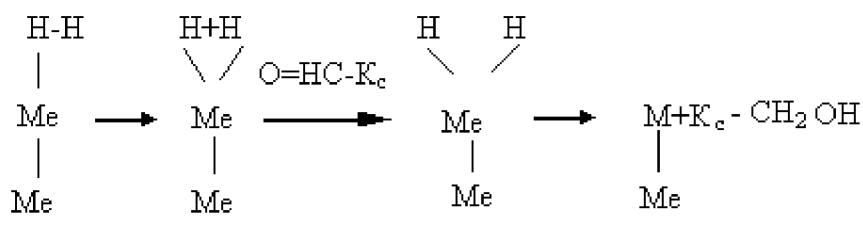


Процесс лимитируется стадиями образования и разложения промежуточных комплексов и кинетика его на разработанных катализаторах подчиняется уравнению:

$$W = K \cdot \exp - \frac{E}{RT} \cdot P_{H_2}^{\Pi_{H_2}} \quad \text{где } nH_2 \leq 1,0$$

$P_{H_2} = 4-10 \text{ МПА}, T = 80-120^\circ\text{C}$

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 реагирующем компонентам дробный. Механизм образования ксилита может быть описан по следующей схеме:



Кинетика процесса в этой области подчиняется уравнению:

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

Выводы. Таким образом, нами изучен процесс получения ксиликита из пивной дробины, выбран оптимальный катализатор гидрирования, исследована кинетика процесса гидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аблаев А.Р. Процессы гидролиза лигнокеллулозасодержащего сырья и микробиологическая конверсия продуктов в анаэробных условиях: Дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2011. – 36 с.
- [2] Нуритдинов 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 пшеничного и кормового назначения: Дис. канд. техн. наук. – Казань, 2004.
- [4] Харина М.В. Предобработка и ферментативный гидролиз лигнокеллулозсодержащих отходов сельского хозяйства: Дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2013. – 45 с.
- [5] Сушкирова В.И., Воробьёва 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 КГУ. – 2013. – № 18. – С. 106-191-193.
- [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. Jekfektivnost' 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. Predobrabortka i fermentativnyj gidroliz lignocelljulozsoderzhashhih othodov sel'skogo hozjajstva: Dis. ... kand. tehn. nauk. Kazan'. 2013. 45 s.
- [5] Sushkova V.I., Vorob'jova G.I. Bezotходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. 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 gidroliza 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 gidrolize pshenichnoj solomy sernistoj kislotoj // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2014. № 1. S. 53-59.

СЫРА БӨЛІНДІСІНЕҢ КСИЛИТТІ СИНТЕЗДЕУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

Б. Ш. Кедельбаев, Д. Е. Құдасова, А. Д. Дауылбай, Р. А. Абыльдаева, А. Ж. Мамитова

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

Түйін сөздер: ксилит, сыра бөліндісі, синтез, катализатор.

Аннотация. Макалада ксилизаны химиялық қайта өндеудің өте перспективті бағыттарының бірі катализикалық гидрлеу қарастырылады, онда түзілген өнімдер медицина, фармацевтика, химия, тағам және басқа өнеркәсіптер салаларында көп қолданылады.

Гидролиз бойынша тәжірибелерде сыра бөліндісі 4,0% массаға дейінгі концентрациясы бар құкіртті қышқыл ерітіндісімен бірге қолданылды. Қышқыл концентрациясына редуцирлеуші заттардың максималды концентрациясының тәуелділік сипаты экстремалды болады, қышқылдың концентрациясы максимумға 1,2 % масса кезінде жетеді. Редуцирлеуші заттардың концентрация динамикасы экстремалды сипатқа ие және процесс темпартурасына байланысты, оптимальды температура ретінде 160 °C анықталды.

Әрі қарай зерттеулердің максаты сыра бөліндісінен ксилизаны сұйық фазада гидрогенизациялау реакциясында феррокүмалар-ферротитан (ФТі) қосыншалары бар құймалы кобальт (70% Al) катализаторының катализикалық белсенділігін анықтау болып табылады.

Осылайша, ксилизаны концентрациясы мен сутегі қысымының әсері бойынша сынақтар көрсеткендей, гидрленетін заттың реакция реттілігі 0-ден бөлшек мәнге дейін, ал сутегі бойынша – бөлшек мәнге өзгереді, гидрлеудің оптимальды катализаторы таңдал алынды, гидрлеу процесінің кинетикасы зерттелді.

Поступила 02.02.2016 г.