REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
ISSN 2224-5227
Volume 6, Number 316 (2017), 111 – 116

[1]K.M.Lakhanova,[2] B.Sh. Kedelbaev

[1]Yassawi International Kazakh-Turkish University, Republic of Kazakhstan, Turkestan;
[2]South Kazakhstan state university of M. Auezov, city of Shymkent, Republic of Kazakhstan
kulzada.lakhanova@iktu.kz; kedelbaev@yandex.ru

HYDROLYTIC HYDROGENATION OF CELLULOZE GUZA-PAYA WITH THE AIM OF OBTAININC SORBITOL

Abstract. The work purpose – development of technology of deep processing of zelluloze guza-paya for receiving sorbitol by means of the hydrolytic hydrogenation based on use of the combined (hybrid) process.

Researches on studying of process of hydrolytic hydrogenation of a zelluloze guza-paya are conducted, optimum parameters of process are developed. Therefore we have realized the combined (hybrid) hydrolysis hydrogenation process of receiving xylitol. Catalysts are developed for this process, their activity is investigated. Influence of temperature of experience and pressure of hydrogen additives on conversion of polysaccharide and selectivity on sorbitol is studied.

Developed by us will allow to improve traditional processes in respect of elimination of numerous stages of cleaning and allocation of intermediate products. They give the chance of realization of the one-reactor combined (hybrid) process of receiving such valuable chemical as sorbitol.

Key words: celluloza guza-paya, hydrolysis, hydrogenation, polysaccharides, hydrolytic hydrogenation, glugoza, sorbitol, katalizator.

УДК 541.128

[1]К.М. Лаханова, [2]Б.Ш. Кедельбаев

[1]Междунаролный казахско-турецкий университет им.Х.А.Ясауи, г.Туркестан, Республика Казахстан;
[2]Южно-Казахстанский государственный университет М.Ауезова, город Шымкент, Республика Казахстан

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГУЗА-ПАИ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБИТА

Аннотация. Цель работы – разработка технологии глубокой переработки гуза-паи для получения сорбита посредством гидролитического гидрирования, основанного на использовании совмещенного (гибридного) процесса.

Проведены исследования по изучению процесса химического гидролитического гидролиза и гидрирования гуза-паи, разработаны оптимальные параметры процесса. В результате чего нами реализован совмещенный (гибридный) гидролиз-гидрирование процесс получения сорбита. Разработаны катализаторы для данного процесса, исследована их активность. Изучено влияние температуры опыта и давления водорода на конверсию полисахарида и селективность по сорбиту.

Разработанная нами технология позволит усовершенствовать традиционные процессы в плане ликвидации многочисленных стадий очистки и выделения промежуточных продуктов. Она дает возможность реализации однореакторного совмещенного (гибридного) процесса получения такого ценного химического вещества, как сорбит.

Ключевые слова: гуза-пая, гидролиз, гидрирование, полисахариды, гидролитическое гидрирование, пентозаны, глюкоза, сорбит, катализатор.

Введение

В последнее время возрос интерес мировой общественности и различных крупных инвесторов к различным компонентам растительной биомассы, представляющих собой возобновляемое сырье,

из которого можно получать как топливные продукты, так и ценные химические соединения. Данное направление позволяет не только снизить объемы потребления ископаемого сырья за счет частичной или полной их замены на возобновляемые, но и решает экологические проблемы за счет снижения вредных выбросов при их получении и использовании.

Таким образом, растительная биомасса наряду с углем, нефтью и газом является перспективным видом органического сырья, которое, в отличие от последних, ежегодно возобновляется. Растущий интерес к использованию растительной биомассы, богатой полисахаридами, обуславливает поиск перспективных видов сырья и оптимальных методов её переработки [1,2]. В Республики Казахстана среди сельскохозяйственных культур по урожайности лидируют пшеница и хлопок. Хотя к настоящему времени разработан и осуществлен ряд мер по переработке и утилизации сельскохозяйственных растительных отходов, большая их часть является невостребованной. Таким образом, крупнотоннажным, доступным и наиболее перспективным вторичным ресурсам сельскохозяйственного производства в Казахстане является гуза-пая. [3].

Многими исследователями целлюлозосодержащая биомасса расценивается как перспективная альтернатива ископаемым видам топлива, поскольку в качестве сырья для получения многих ценных химических веществ она характеризуется важными свойствами — доступностью и возобновляемостью [4 - 5]. Причём уже сегодня, с учётом постоянно возрастающих затрат на добычу углеводородных ископаемых, химикаты, получаемые из целлюлозной биомассы, могут быть дешевле получаемых из нефти [6].

Современные технологии переработки целлюлозосодержащего сырья чрезвычайно разнообразны. Они отличаются типом исходного сырья, процессами переработки, конечными продуктами, и, следовательно, являются специфичными для использования в различных экономических и региональных условиях. Прямое сжигание является наиболее широко применяемым методом переработки биомассы (древесины и древесных отходов, городских твердых отходов, соломы и др.). Стоит отметить, что даже хорошо известные технологии использования целлюлозного сырья совершенствуются. Авторы [7-20] исследовали процесс совместного проведения гидролиза и гидрирования целлюлозы

Авторами [21] осуществлен процесс прямого преобразования целлюлозы в присутствии бифункционального катализатора по двойным сложным катализаторам, содержащим и группы сульфоната и наночастицы. Высокий выход сорбита (71,1%) был получен в нейтральном водном растворе без жидкой кислоты фазы при промежуточной температуре реакции 165°С. Никакая дезактивация не наблюдалась даже после 5-ти повторных реакций. Показана возможность прямого преобразования целлюлозы к C_6-сахарный спирт при давлении 4 МПа и температуре 120^0С в присутствии рутениевого катализатора. Данный процесс рассматривается как платформа природосберегающей возобновляемой энергии нового поколения, вместо синтетического газа. Однако эти катализаторы и технологии не могут использоваться в промышленных масштабах из-за сложности приготовления и длительности процесса.

Таким образом, проведенный анализ литературы показал, что значительное увеличение за последние десять лет количества научных публикаций, посвященных одностадийной переработке компонентов биомассы и особенно полисахаридов, свидетельствует о высокой актуальности проблемы ее превращения в ценные химические вещества.

Целью настоящей работы являлось исследование и оптимизация параметров гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-паи, с целью получения сорбита, необходимого для пищевой, фармацевтической и химической промышленностей.

Поэтому разработка эффективной технологии для осуществления процессов переработки углеводсодержащих сельскохозяйственных растительных отходов, в частности гуза-паи, с возможностью получения ценных продуктов, например сорбита, является чрезвычайно актуальной задачей.

Материалы и методы

В настоящей работе исследовалась гуза-пая Ф-108. Анализ сахаров проводили методом Бертрана и Макена-Шоорля, индивидуальные сахара определяли на жидкостном хроматографе HPLC; ShimadzuLC10-ATVP, дифференциальный цифровой детектор ТЕСТ-900, колонки Luna

Для химических анализов использовалось сырье, фракционированное через сита с размером частиц 2-3 мм.

Разработанная нами усовершенствованная малогабаритная лабораторная универсальная установка для исследования процесса химического гидролитического гидрирования гуза-паи позволяет варьировать температуру от 50°С до 200°С. После одновременной загрузки всех компонентов, образовавшаяся суспензия гидролизуемого материала быстро нагревается до заданной температуры с помощью «внешнего» нагревателя, представляющего собой спираль в керамической изоляции, намотанную вокруг корпуса аппарата. При достижении заданной температуры, «внешний» нагреватель отключается и включается автоматический терморегулятор, подающий напряжение на встроенный нагреватель патронного типа. В ходе процесса гидролиза отбор проб осуществляется через сетчатый фильтр, установленный на уровне середины столба жидкой фазы. Для предотвращения опасного превышения давления, например, при выходе терморегулятора из строя, на корпусе гидролизера установлен предохранительный клапан.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по исследованию закономерностей изменения скорости химического гидролитического гидролиза и гидрирования целлюлозы гуза-паи от времени протекания реакции. Время реакции варьировалось от 20 до 100 минут. Оптимальным временем протекания процесса каталитической конверсии целлюлозы гуза-паи в выбранных нами условиях определено 60 минут.

Таблица 1 – Зависимость скорости химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-паи от времени протекания процесса. Условия опыта: 0,5 г. 3% Ni/Al_2O_3(ФS), Топ= 180 ^{O}С, $Pн_2$=6,0 МПа

№/№	τ, мин	Степень конверсии,%	Селективность по сорбиту,%	Селективность по маннитy,%	Суммарный выход,%
1.	20	38,2	15,1	3,0	18,9
2.	40	44,5	17,7	3,1	21,3
3.	60	53,0	21,8	3,0	22,6
4.	80	54,4	20,3	2,2	23,7
5.	100	55,0	20,0	2,1	23,9

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.

При осуществлении процесса химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-паи в сорбит влияние температуры опыта изучали в пределах 140-220 ^{O}С. Из таблицы 2 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 ^{O}С показатели конверсии целлюлозы (20,5-24,4%), селективности по сорбиту (11,4-14,6%) и суммарного выхода (14,9-16,1%) гораздо ниже, чем при 180 ^{O}С. Несмотря на то, что при температурах 200-220 ^{O}С конверсия целлюлозы гуза-паи значительно возрастает (74,4-76,2%), наблюдается снижение селективности по сорбиту (9,1-9,8) и суммарного выхода 10,0-10,8%. Это объясняется появлением в растворе других веществ, например, полиолов с числом атомов ниже пяти.

Таблица 2 – Влияние температуры опыта на процесс химического гидролитического гидрирования целлюлозы гуза-паи

№/№	Т^{O}С	Степень конверсии,%	Селективность по сорбиту,%	Селективность по маннитy,%	Суммарный выход,%
1.	140	20,5	11,4	2,4	14,9
2.	160	24,4	14,6	2,9	16,1
3.	180	53,0	21,8	3,0	22,6
4.	200	76,2	9,8	1,3	10,8
5.	220	74,4	9,1	1,2	10,0