

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

---

---

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи  
УДК 541.128.66.097.(088.8)

**РЫСБАЕВА ГУЛЬНАРА СУЛТАНБЕКОВНА**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КСИЛИТА ИЗ ПИВНОЙ ДРОБИНЫ  
МЕТОДАМИ ОДНОВРЕМЕННОГО ГИДРОЛИЗА И ГИДРИРОВАНИЯ**

**05.17.04 -Технология органических веществ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**ТАШКЕНТ-2010**

Работа выполнена на кафедре «Биотехнология» Южно – Казахстанского государственного университета им. М.Ауезова, Шымкентском научно – исследовательском институте химической технологии и промышленной экологии

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
**Кедельбаев Бахытжан Шылмурзаевич**

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор  
**Юнусов Мирахмад Пулатович**

доктор химических наук, профессор  
**Зайнутдинов Умарджан Насрутдинович**

**Ведущая организация:** Институт общей и неорганической химии  
Академии наук Республики Узбекистан

Защита состоится «\_\_\_\_» 2010 г. в \_\_\_\_ часов на заседании объединенного специализированного совета Д.067.24.02 при Ташкентском химико-технологическом институте: 100011, г. Ташкент, ул. А. Навои, 32.

E – mail: [tashct@ishonch..uz](mailto:tashct@ishonch..uz) тел: 244-79-22, факс: (99871) 244-79-22

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского химико-технологического института.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» 2010 г.

**Ученый секретарь объединенного  
специализированного совета,  
доктор химических наук**

**А.С. Ибодуллаев**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

**Актуальность работы.** Для сохранения природных систем и поддержания соответствующего качества окружающей среды необходимы формирование и последовательная реализация единой системы управления в области экологии и разработка новых ресурсосберегающих и безотходных технологий, использующих вторичные сырьевые и материальные ресурсы.

Многоатомные спирты, являясь продуктами тяжелого (основного) органического синтеза, нашли широкое применение в самых разнообразных отраслях промышленности, в особенности в медицине и производстве пищевых продуктов. Среди многообразных спиртов особый интерес представляют продукты гидрирования моносахаридов. У многих из этих соединений обнаружена высокая биологическая активность, некоторые из них нашли применение в медицинской практике (ксилит, сорбит и другие). Кроме того, многоатомные спирты обладают широким спектром прикладных свойств, они находят применение в производстве лаков, олиф, смол, антифризов, косметики, взрывчатых веществ, ПАВ и т.д. Химическая технология углеводов обладает большими потенциальными возможностями, еще не раскрытыми полностью. В свете вышеизложенного разработка высокоэффективной и ресурсосберегающей технологии получения ксилита на базе местного сырья является важной актуальной проблемой.

В настоящее время пивоваренная промышленность динамично развивается и занимает важную роль в экономике республик СНГ. Это бюджетообразующая отрасль, в системе пищевой промышленности ее удельный вес составляет от 18 до 27%. Пивная дробина – отход пивоваренного производства, содержащая 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. Ежегодно на пивоваренном заводе средней мощности уходит в отходы 20000 тонн пивной дробины (ПД). 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. Выдвинутые в работе положения и технологические решения научно обоснованы, доказаны, их интерпретация дана в соответствии с современными представлениями в технологии синтеза органических продуктов.

**Степень изученности проблемы.** 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. Вне зависимости от природы растительного сырья, применяемого для получения пентозных гидролизатов, с целью повышения технико-экономических показателей процесса продолжаются исследования по интенсификации процесса гидролиза. Процессы и технологии получения пентозных гидролизатов постоянно совершенствуются, интенсифицируются, но при этом сохраняется основной

принцип пентозно – гексозного режима: максимальное превращение пентозанов, содержащихся в растительном сырье, в ксилозу при одновременном сохранении целлюлозы. Полученный гидролизат должен удовлетворять требованиям для последующего гидрирования ксилозы до ксилита. Применение пивной дробины для этих целей мало изучено.

**Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.**

Работа выполнялась в соответствии с планами ГКНТ рег. № 01860049988 «Разработка оптимальных катализаторов и технологии процесса гидрогенизации моноз с целью получения многоатомных спиртов» и рег. № 1095 РК 00599 «Комплексная переработка растительного сырья Южно – Казахстанского региона».

**Цель работы.** Целью настоящей диссертационной работы является разработка методов получения ксилита из пивной дробины методами одновременного гидролиза и гидрирования полисахаридов пивной дробины в присутствии промотированных катализаторов.

**Задачи исследования.** В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- выбор и исследование нового перспективного пентозосодержащего сырья для получения ксилита;
- научно обоснованный выбор метода интенсификации процесса гидролиза пивной дробины с учетом особенностей ее химического состава и строения;
- исследование химического состава ксиланов пивной дробины;
- исследование влияния режима облагораживания пивной дробины на процесс гидролиза;
- установление закономерностей и оптимального режима процесса гидролитического гидрирования под давлением;
- подбор эффективных кислотостойких катализаторов процесса гидролитического гидрирования с оптимизацией процесса;
- разработка ресурсо – и энергосберегающей технологии получения ксилита из пивной дробины;
- лабораторные и полупромышленные апробации разработанной технологии получения ксилита.

**Объект и предмет исследования.** Объектами исследований диссертационной работы являются пивная дробина – отход производства пива на ТОО «Шымкентпиво», ксиланы пивной дробины, кислотостойкие катализаторы на основе Co, Ni, Cu.

Предметом исследований диссертационной работы является разработка технологии получения ксилита из пивной дробины методами одновременного гидролиза и гидрирования, в том числе исследование влияния природы и концентрации кислот и режима облагораживания сырья на эффективность процесса гидролиза, разработка процесса автокатализического гидролиза, исследование кинетики совместных процессов гидролиза пивной дробины и гидрирования ксилозы, а также исследование каталитической активности и кислотостойкости сплавных катализаторов в реальных условиях гидрирования.

**Методы исследования:** физико – химические, ИК – спектроскопия, газожидкостная хроматография, электронная микроскопия.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- новая ресурсо – и энергосберегающая прогрессивная технология получения ксилита из пивной дробины в автокаталитическом режиме;
- конструкция аппарата колонного типа для гидролитического гидрирования;
- применение кислотостойких катализаторов гидрирования, устойчивых в неочищенных ксилозных растворах.

**Научная новизна** диссертации заключается в разработке научно – технических основ эффективной технологии получения ксилита из пивной дробины методом совместного гидролиза полисахаридов (ПС) и гидрирования образовавшейся ксилозы (гидролитическое гидрирование), комплексном исследовании процессов синтеза в присутствии кислотостойких катализаторов, теоретическом и экспериментальном обосновании их применения:

- установлен химический состав ксиланов пивной дробины и доказано, что пивная дробина может являться перспективным пентозосодержащим сырьем для гидролиза;
- установлено влияние режима облагораживания на процесс гидролиза ксиланов и выбраны оптимальные условия для проведения стадии облагораживания;
- установлена возможность проведения процесса гидролиза ксиланов в автокаталитическом «бескислотном» режиме и выявлены оптимальные параметры процесса;
- разработаны научно – технические основы гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины в аппарате колонного типа оригинальной конструкции;
- осуществлен подбор эффективных кислотостойких катализаторов гидрирования, устойчивых к примесям неочищенных ксилозных растворов;
- методом математического планирования эксперимента определены оптимальные условия процесса автокаталитического гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины.

**Личный вклад автора.** Данная работа является самостоятельным исследованием в области получения ксилита из отходов пивной дробины. Автору принадлежит ведущая роль в непосредственном выполнении экспериментальных исследований, анализе, обобщении и обсуждении следующих результатов:

- выбор и исследование нового перспективного пентозосодержащего сырья для получения ксилита;
- исследование влияния режима облагораживания пивной дробины на процесс гидролиза;
- разработка технологической схемы получения ксилита из пивной дробины в автокаталитическом «бескислотном» режиме;
- подбор эффективных кислотостойких катализаторов.

**Научная и практическая значимость** диссертации состоит в том, что на основе результатов исследований впервые разработаны методы синтеза и

ресурсо – и энергосберегающая технология получения ксилита из пивной дробины путем одновременного гидролиза и гидрирования, которая апробирована в реальных опытно – промышленных условиях.

Реализация на практике результатов данного исследования решает следующие важнейшие задачи:

- создано конкурентоспособное отечественное производство ксилита с принципиально новой технологией путем разработки и внедрения высокоскоростных процессов;
- рационально используется отход пивоваренного производства – пивная дробина, что обеспечивает улучшение экологической обстановки в зонах пивоваренных производств и обеспечивает максимум прибыли при минимуме затрат.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: Международной научно-практической конференции «Индустриально-инновационное развитие – основа устойчивой экономики Казахстана».- Шымкент, 2006г., Международной конференции по химической технологии «ХТ-07»– Москва, 2007г., Международной научно – технической конференции «Высокие технологии и перспективы интеграции образования, науки и производства». - Ташкент, 2007г., Международной научно – практической конференции «Ауезовские чтения -7». – Шымкент, 2008г., Республиканской научно-технической конференции «Развитие сельского хозяйства и экология».- Ташкент, 2009г., Международной научно-практической конференции «Moderni Vymoznenosti Vedi - 2010».- Прага, 2010г.

**Опубликованность результатов.** По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 научных статьи, 6 тезисов на международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, приложений. Основной материал изложен на 127 страницах компьютерного текста. В работе содержатся 18 рисунков, 18 таблиц, список использованной литературы включает 167 наименований.

*Автор выражает искреннюю благодарность второму научному руководителю, доктору химических наук, профессору Г.Р. Рахманбердиеву за оказанную научно-методическую помощь и консультации при выполнении настоящей диссертационной работы.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В соответствии с поставленными задачами диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложений.

В введении обоснованы актуальность, цели и задачи диссертации.

В первой главе выполнен обзор научной и патентной литературы по источникам образования и применения пивной дробины, а также по

классификации и перспективам развития теории и практики гидролиза растительного сырья.

Во второй главе приведены методики определения физико-химических свойств пивной дробины и ксиланов, характеристика объектов исследований.

Третья глава посвящена обсуждению экспериментальных результатов по исследованию полисахаридов пивной дробины.

В четвертой главе исследован процесс синтеза ксилита путем гидролитического гидрирования ПС, полученных из пивной дробины в присутствии кислотостойких катализаторов, с математической оптимизацией процесса.

В пятой главе выполнена разработка технологической схемы получения ксилита из пивной дробины в автокаталитическом «бескислотном» режиме.

## **Исследование процесса гидролиза полисахаридов пивной дробины**

Наибольшую ценность для производства ксилита представляют такие виды гидролизного сырья, которые содержат значительные количества ксилозы, входящей в состав легкогидролизуемых полисахаридов. Нежелательными примесями являются не только дубильные вещества, белки, органические кислоты, зольные элементы, но и другие моносахариды. Чтобы предотвратить попадание нежелательных примесей в готовый гидролизат, растительное сырье предварительно подвергают операции облагораживания, целью которой является удаление зольных веществ, части белков, пектинов и крахмала. Затем проводят стадию гидролиза в таких условиях, при которых гидролизуются только гемицеллюлозы, в состав которых входит объект наших исследований – D – ксилоза. Целлюлоза при этом практически остается неизменной вследствие большой разницы в скоростях гидролиза различных полисахаридов. Одной из целей наших исследований является разработка технологии гидролиза пивной дробины, предусматривающая: упрощение технологии производства; повышение доброкачественности гидролизата; повышение доли ксилозы в гидролизате; сокращение времени процесса гидролиза. Для этого необходимо исследовать влияние всех параметров технологического режима и разработать математическую модель процесса с целью выбора оптимальных условий реализации процесса гидролиза пивной дробины.

Пивная дробина в настоящее время является объектом исследования, как источник ценных соединений, однако в литературе имеются сведения только об общем химическом составе пивной дробины, а ее ксиланы практически не исследовались. Кроме того, состав дробины зависит от качества солода, количества несоложенного сырья, а также сорта изготавляемого пива. Поэтому были исследованы пивная дробина и ее ксиланы, т.е. основные источники ксилозы при гидролизе пивной дробины. В качестве объекта исследования была использована пивная дробина с ТОО «Шымкентпиво», полученная в июле 2005 года (I, 2005) и августе 2006 (II, 2006) при производстве пива «Шымкентское».

Таблица 1  
**Общий состав пивной дробины**

№	Наименование компонентов	Содержание, %		
		Среднее по литературе	I, 2005	II, 2006
1	Легкогидролизуемые полисахариды	21,32	25,7	26,0
2	Труднорастворимые полисахариды	24,66	22,1	22,9
3	Зольные вещества	5,5	4,3	4,2
4	Гексозаны	17,68	16,21	16,29
5	Пентозаны	28,03	30,05	31,12

Таблица 2  
**Химический состав ксиланов**

№	Наименование компонентов	Содержание, %	
		I, 2005	II, 2006
1	Редуцирующие вещества	98,7	97,9
2	Пентозаны	82,4	83,5
3	Уроновые кислоты	5,23	5,91
4	Лигнин	1,5	0,09
5	Зола	0,11	0,09

Таблица 3  
**Количественные содержание сахаров в ксиланах**

№	Наименование сахаров	Содержание, %	
		I, 2005	II, 2006
1	Ксилоза	83,1	82,5
2	Арабиноза	11,7	12,1
3	Рамноза	0,15	0,19
4	Глюкоза	2,15	2,20
5	Галактоза	2,90	3,01
6	Итого	100	100

Полученные данные (таблицы 1-3) подтверждают правильность выбора объекта исследования для гидролиза, т.к. ПД содержит в составе своих ксиланов высокое количество ксилозы и минимальное количество нежелательных примесей по сравнению с наиболее часто используемым для получения ксилита сырьем: хлопковой шелухой, кукурузной кочерыжкой, гуза – паей и т.д. Расчеты показывают, что при среднем содержании ксилозы в составе сахаров в ксиланах 82–83%, а общем содержании пентозанов в пивной дробине – 30 – 31% при полном гидролизе ПС пивной дробины в водной среде с гидромодулем 1:10 и удельной плотности исходной суспензии 1015 кг/м<sup>3</sup>

полученный гидролизат теоретически может содержать около 6,76 % ксилозы или общая концентрация сахаров может достичь 8,19%.

Максимально теоретически возможная доброкачественность гидролизата составит:

$$Д_{\text{теор}} = \frac{82,5}{98,7} \cdot 100\% = 83,79\%$$

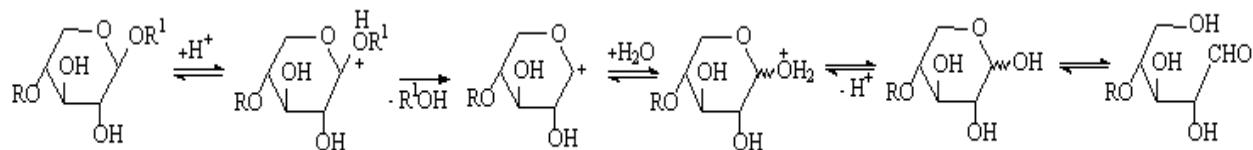
Эти величины в дальнейшем должны служить ориентировочной величиной для оценки эффективности выбранных параметров и режима гидролиза, а также всей технологии гидролиза в целом.

В результате гидролиза основных цепочек молекул пентозанов образуется пентозы. Боковые ответвления в зависимости от природы образующих их остатков при гидролизе дают пентозы или гексуровые кислоты. Следует также учитывать, что теоретически содержание ксилозы может оказаться даже выше этих величин, так как уроновые кислоты могут распадаться с образованием ксилозы.

В суммарном виде реакции гидролиза пентозанов записывается в следующем виде:



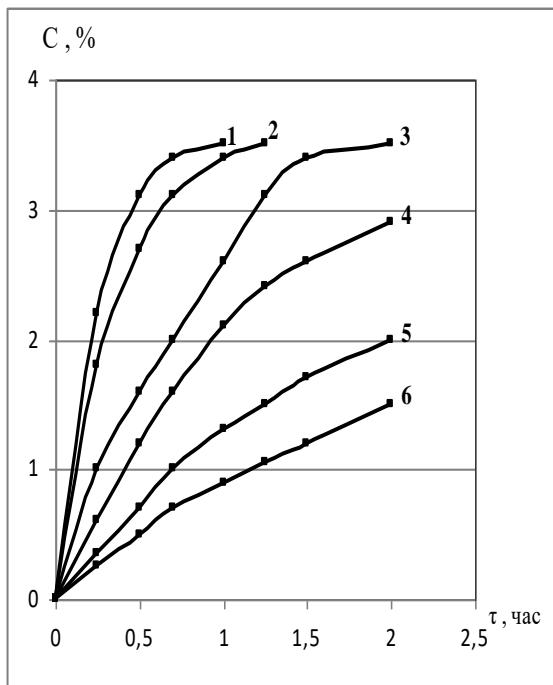
где  $C_5H_{10}O_5$  - пентоза (арабиноза, ксилоза, рибоза, ликсоза и т.д., в зависимости от вида сырья). Механизм гидролитического распада пентозанов можно представить следующим образом.



Деполимеризация пентозанов происходит в результате атаки протоном кислородного атома межзвенной связи пентозансодержащего полисахарида, приводящей к образованию оксониевого иона, распад которого сопровождается разрывом C-O-связи и появлением карбкатиона. Присоединение к карбкатиону молекулы воды и последующее депротонирование интермедиата обеспечивает образование карбонилсодержащей структуры. Последовательное протекание приведенной последовательности превращений приводит к распаду пентозанов до пентоз, которые в результате протекания кислотнокатализуемых стадий превращаются в фурфурол, что является нежелательным процессом. Реакция гидролиза ПС в чистой воде при нормальной температуре не протекает, поэтому скорость реакции необходимо повышать. Самым эффективным способом является гетерогенный катализ ионами гидроксония. Но в случае гемицеллюлоз, при определенных условиях растворимых в воде, вследствие свободного доступа катализатора ( $H_3O^+$ ) к каждой макромолекуле ПС гидролиз до моносахаридов начинается в гетерогенных условиях и завершается в гомогенной среде.

Для гидролиза гемицеллюлоз необходимо кроме активности кислоты учитывать также её природу, потому что при гидролизе водорастворимых фракций, содержащих арабоксиурониды и ксилоурониды, наиболее быстро

гидролизуется конечная группа арабинозы, находящаяся в фуранозной форме. Основная цепь, состоящая из остатков ксилозы, в местах разветвления гидролизуется с иной скоростью, чем в цепях. Связь между ксилозными остатками и остатками уроновой кислоты отличается повышенной прочностью и гидролизуется в последнюю очередь. Исходя из вышеизложенного, нами изучено влияние природы и концентрации кислот не только на скорость гидролиза, но и на состав образующихся гидролизатов. На рисунке 1 показана зависимость скорости гидролиза пентозанов в составе пивной дробины, прошедшей стадию облагораживания по традиционной технологии, от природы кислоты с концентрацией 2%. Из данных рисунка 1 видно, что в хорошем соответствии с литературными данными, скорость гидролиза полисахаридов пивной дробины зависит от величины активности кислоты в ряду:  $W_{HNO_3} > W_{H_2SO_4} > W_{H_2C_2O_4} > W_{H_2SO_3} > W_{H_3PO_4} > W_{CH_3COOH}$ .



1- $HNO_3$ ; 2- $H_2SO_4$ ; 3- $H_2C_2O_4$ ;  
4- $H_2SO_3$ ; 5- $H_3PO_4$ ; 6- $CH_3COOH$ ;  
Условия гидролиза: гидромодуль 1:10, температура  $-100^{\circ}C$ , концентрация кислоты 2%.

**Рис.1. Влияние природы кислоты на скорость образования ксилозы.**

Однако полученные данные по составу сахаров полученных гидролизатов, приведенные в таблице 4, свидетельствуют о том, что из всех использованных кислот наибольшая степень доброточастенности

и чистоты гидролизата достигается при использовании щавелевой и фосфорной кислот. В тоже время в их присутствии время гидролиза в 2,0-4,5 раза больше, чем при использовании более активных азотной и серной кислот. Кроме того, щавелевая кислота является дорогой и дефицитной. С другой стороны, сильные кислоты вследствие своей активности за время гидролиза оказывают неблагоприятное действие на моносахариды, обугливая и разлагая их, о чём свидетельствует снижение содержания общих сахаров в гидролизате. При этом гидролизаты меняют окраску до темно-коричневых и появляется неприятный

Таблица 4

**Влияние природы кислоты на состав гидролизатов пивной дробины\***

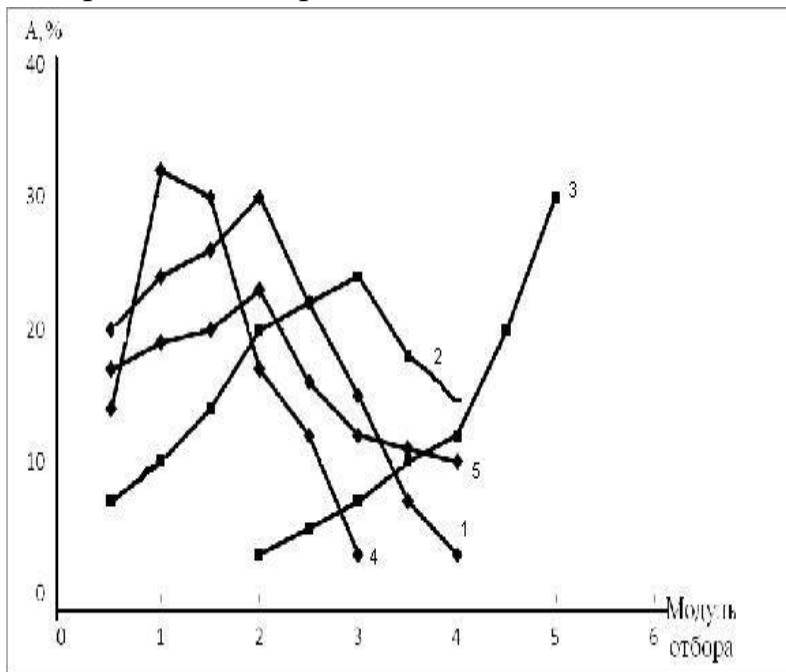
№	Наименование кислот	Добро- качествен- ность %	Содержание сахаров в гидролизате %					
			Ксилоза	Арабиноза	Рамноза	Глюкоза	Галактоза	Итого
1	Азотная	81	3,4	0,7	-	0,1	0,5	4,7
2	Серная	80	3,3	0,8	0,05	0,15	0,4	4,7
3	Щавелевая	83	3,6	0,5	0,05	0,15	0,6	4,9
4	Сернистая	82	3,5	0,7	-	0,1	0,6	4,9
5	Фосфорная	83	3,6	0,6	-	0,15	0,55	4,9
6	Уксусная	82	3,4	0,7	-	0,1	0,7	4,9

запах «горелого» сахара. Таким образом, после сравнения всех положительных и отрицательных моментов, наиболее подходящей кислотой следует считать фосфорную, но при этом необходимо исследовать факторы, повышающие скорость гидролиза и выход ксилозы.

Наиболее часто для гидролиза применяется одноступенчатая обработка горячей водой и разбавленной серной кислотой с концентрацией 8-10% и гидромодулем 0,4. Она даёт хорошие результаты в случае традиционного сырья, но в случае легкогидролизуемых гемицеллюлоз пивной дробины при таком режиме в раствор может перейти часть ксилозы, в результате чего её содержание в гидролизатах будет снижаться. Поэтому нами с использованием метода газо-жидкостной хроматографии был проанализирован состав ксиланов и гидролизатов, которые образуются из облагороженного по различным режимам сырья. Серная кислота с концентрацией 10% способствует переводу в промывные воды 15% сухих веществ, а полученные количества ксиланов составляют 26,5% от массы сухой ПД, при этом в промывных водах обнаружены также ксилоза (9,5% от всех сухих веществ, перешедших в раствор) и продукты ее распада (из которых количественно определили гуминовые вещества – 3,5%). Это свидетельствует о том, что уже в процессе облагораживания сырья часть ксилозы теряется в результате предварительного гидролиза и ее распада под действием 10%  $H_2SO_4$ . Полученные результаты

подтверждают наши предположения о высокой скорости гидролизуемости ксиланов ПД и возможной их потере в процессе облагораживания. Таким образом, в случае использования ПД не пригоден классический метод для получения пентозных гидролизатов, кроме того проведение процесса облагораживания в гидролизных аппаратах занимает до 40% времени оборота основного оборудования.

Принятая продолжительность облагораживания не вызывается нуждами технологии, а обусловлена



1-сухие вещества; 2- гуминовые вещества;  
3-ксилоза; 4-зольные элементы; 5-органические кислоты

**Рис.2. Степень образования различных компонентов из ПД при облагораживании.**

лишь устройством гидролизера. В связи с этим нами предлагается проводить процесс облагораживания при атмосферном давлении в простом и дешевом, по сравнению с гидролизаппаратом непрерывного действия, аппарате конструкции Гребенюка. Нами исследована скорость выведения отдельных компонентов из

ПД при предварительном смачивании 3% фосфорной кислотой при модуле 0,3. Из данных рисунка 2 видно, что основное количество примесей выводится за первые 60 мин. Это указывает на прямую зависимость скорости экстракции от условий проведения начальной операции – поверхностного смачивания сырья раствором фосфорной кислоты.

Уменьшение гидромодуля смачивания сырья кислотой ухудшает показатели, а увеличение – вызывает повышение содержания сахаров, а особенно ксилозы, в экстракте, т.е. приводят к потере сахаров. Через 50-60 минут в экстрактах увеличивается содержание пентозных сахаров, что свидетельствует об окончании процесса облагораживания и позволяет сократить время последующего пентозного гидролиза, т.к. сырье уже полностью к нему подготвлено. В результате определены оптимальные условия процесса (табл.5)

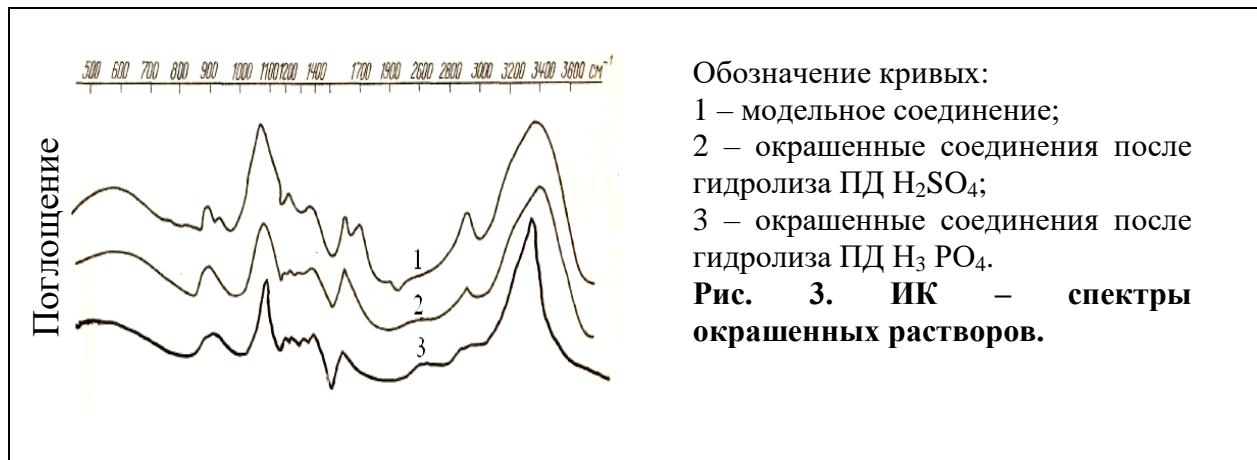
Таблица 5

**Оптимальные условия процесса облагораживания ПД в аппарате Гребенюка**

Условия процесса	Кол-во ксиланов % от ПД	Состав ксиланов, %		Состав гидролизата, %		Содержание в промывных водах, %		
		пентозаны	Ксилоза от пентозанов/ от ПД	добр-качественность	ксилоза	сухие вещества	ксилоза	гуминовые вещества
Фосфорная кислота – 2,7% с гидромодулем 0,3. Температура – 80°C. Время – 55мин. Горячая вода с гидромодулем 3.	33,4	83,1	83,9/69,6	81,5	5,25	9,6	0,3	0,01

Имеются сведения, что продукты деструкции ксилозы оказывают отрицательное влияние на процесс кристаллизации ксилита, полученного из ксилозы, и на свойства целевого продукта. Поэтому нами проверена природа окрашенных веществ, выделенных из растворов после гидролиза ПД серной и фосфорной кислотами. Выделение их из растворов проводили активированным углем марки ОУ – Б, с которого окрашенные вещества десорбировали 25% -ным водным раствором пиридина. В качестве модельного соединения использовали карамелен – D -ксилозы- продукт термического окисления D – ксилозы. Анализ проводили ИК – спектроскопическим методом (рис.3). Из полученных спектров видно, что окрашенные примеси, выделенные из

гидролизных растворов, близки по своему строению к карамелену – D – ксилозы, значит, они действительно будут мешать процессу кристаллизации ксилита, причем независимо от того, какая кислота была использована при



гидролизе. Кроме того, их образование приводит к снижению содержания ксилозы в гидролизатах, т.е. уменьшению ее выхода. Это значит, что гидролиз необходимо проводить при условиях, не приводящих к карамелизации ксилозы, основной причиной которой является применение кислоты для гидролиза.

В следствие этого дальнейшей целью является максимальное снижение концентрации фосфорной кислоты с тем, чтобы перейти в режим автокаталитического гидролиза, что представляется очень перспективным для легкогидролизуемых ПС пивной дробины. В «бескислотных» методах гидролиза и при «автогидролизе» катализатором служит уксусная кислота, образующаяся в результате деацетилирования гемицеллюлоз, которое происходит под действием минеральной кислоты. При наличии большого количества концентрированной серной кислоты, когда имеет место неограниченное набухание ПС, доступ жидкости к более глубоко расположенным полимерам практически не встречает диффузионных затруднений.

Однако, если на единицу растительного материала приходится меньше 0,4 модуля 75%-ной серной кислоты, то наблюдается ее неравномерное распределение и воздействие на ПС. Этого количества жидкости недостаточно для покрытия сплошным мономолекулярным слоем всей поверхности клеточных стенок растений. В результате отсутствия свободной жидкости гидролиз протекает не в толще материала, а на межфазной границе. В связи с вышеизложенным нами проверены режимы гидролиза ПС дробины малыми количествами фосфорной кислоты при пропитке исходного сырья керосином, этиловым спиртом и без добавления лиофильных жидкостей (табл.6).

Данные таблицы 6 в соответствии со сделанными нами предположениями свидетельствуют о том, что снижение концентрации фосфорной кислоты с 3 до 1% повышает суммарное содержание сахаров и ксилозы гидролизата на 6-7% без пропитки, на 9-10% при использовании гидролизного этилового спирта.

Таблица 6

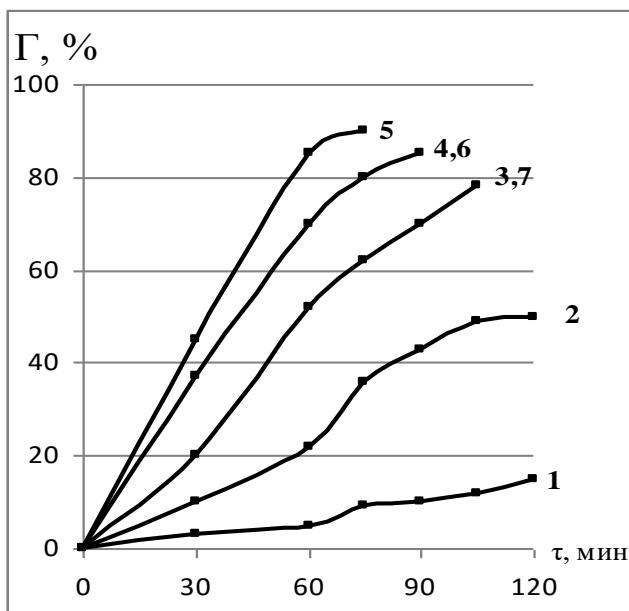
**Влияние режима обработки облагороженной ПД перед гидролизом на качество гидролизата**

Режим гидролиза	Режим обработки	Добро-качественность, %	Суммарное содержание сахаров, %	Содержание ксилозы, %	Гуминовые вещества, %
Режим 1. Фосфорная кислота – 3%	Без пропитки	80,1	4,71	3,45	0,27
	Керосин с модулем 5	80,7	4,75	3,45	0,29
	Этиловый гидролизный спирт с модулем 5	80,9	4,80	3,57	0,25
Режим 2. Фосфорная кислота - 2%	Без пропитки	82,1	4,93	3,68	0,22
	Керосин с модулем 5	83,0	5,01	3,65	0,29
	Этиловый гидролизный спирт с модулем 5	83,0	5,12	3,71	0,27
Режим 3. Фосфорная кислота – 1%	Без пропитки	83,2	5,02	3,66	0,18
	Керосин с модулем 5	84,0	5,21	3,81	0,25
	Этиловый гидролизный спирт с модулем 5	84,1	5,23	3,83	0,22
Режим 4. Фосфорная кислота – 0%	Без пропитки	14,9	1,35	0,93	-
	Керосин с модулем 5	18,3	1,59	1,17	-
	Этиловый гидролизный спирт с модулем 5	19,5	1,18	0,86	-

Время гидролиза – до полного завершения процесса в данных условиях, температура – 100°C.

Прибавка в выходе продукта в 2-3% при пропитке органическими растворителями экономически не обоснована в связи с большим расходом растворителя (даже при его регенерации из гидролизных растворов). Такой низкий эффект от дополнительной пропитки связан, на наш взгляд, с тем, что в процессе облагораживания все сырье в достаточной мере уже было пропитано водным раствором разбавленной фосфорной кислоты и поэтому органический растворитель не выполнил свою функцию. Оптимальное значение концентрации фосфорной кислоты должно находиться в пределах  $1 > C_{H_3PO_4} > 0$ , т.к. увеличение концентрации  $H_3PO_4$  выше 1% не дает положительных результатов. Кроме того, следует отметить, что при всех условиях гидролиза содержание гуминовых кислот составляет 0,2 – 0,3% и имеет тенденцию к увеличению при повышении кислотности, времени и температуры процесса, т.е. всех факторов, вызывающих деструкцию ксилозы. Поэтому очень перспективной представляется разработка метода выведения из реакционной зоны ксилозы во время процесса гидролиза. Поскольку в данной работе мы предлагаем использовать периодический перколяционный гидролиз, то самым рациональным методом является прямое гидролитическое гидрирование образовавшейся ксилозы в присутствии катализатора и слабой фосфорной кислоты. Катализатор должен быть устойчивым как к воздействию кислот, так

и к примесям, имеющимся в составе гидролизата. Процесс проводили при давлении водорода 4-6 МПа в 0,01 – 1%  $H_3PO_4$  при температуре 60 – 100°C, времени от 30 до 120 мин. методом перколяционного периодического гидролиза облагороженной суспензии ПД с размерами твердой фазы 3–4 мм в присутствии суспендированного гранулированного катализатора с размерами гранул 8-10мм. Выход ксилозы оценивали по концентрации ксилита, учитывая среднюю степень превращения при процессе гидрирования – 90%. Как следует из данных рисунка 4, зависимость степени гидролиза от концентрации кислоты, равной 0,8%. Меньших концентраций кислоты недостаточно для начала автокатализа, а большие использовать экономически и технологически не целесообразно, т.к. в данном случае идет простой кислотный гидролиз, на который расходуется фосфорная кислота, а ее



Обозначение кривых, концентрация  $H_3PO_4$ , %: 1-0,01; 2-0,4; 3-0,6; 4-0,7; 5-0,8; 6-0,9; 7-1.

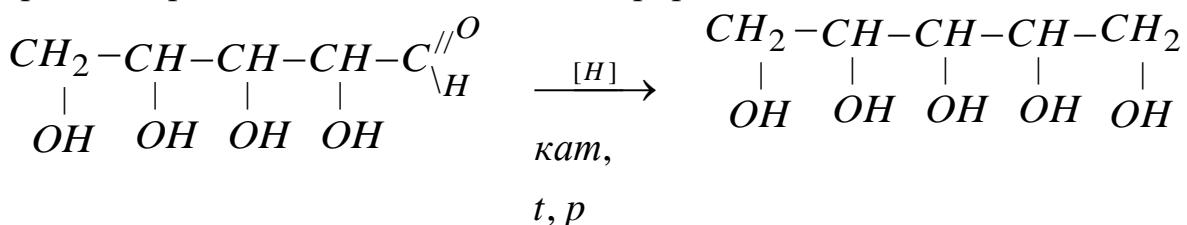
**Рис. 4. Влияние концентрации фосфорной кислоты на степень гидролиза ПС**

избыток препятствует свободному образованию уксусной кислоты в результате деацетилирования гемицеллюз. В диссертационной работе также показано, что в условиях совместного гидролиза и гидрирования при повышенных давлениях возможно снижение температуры проведения процесса с 100 до 80 градусов, т.к. в этом случае не только на 2% вырос выход ксилозы, но и будет осуществляться экономия тепловой энергии.

Т.о., показана принципиальная возможность разработки новой технологии получения ксилита из пивной дробины методом совмещения процессов гидролиза и гидрирования в одном аппарате. Оптимальная условия процесса будут определены методом математического планирования эксперимента.

### Исследование катализитической активности и кислотостойкости сплавных катализаторов в условиях гидролитического гидрирования

В присутствии катализаторов при повышенных давлениях и температуре протекает реакция катализитического гидрирования ксилозы до ксилита.



С целью разработки оптимальных катализитических систем для получения ксилита (КС) на колонной установке периодического действия в процессе гидрирования полисахаридов пивной дробины испытаны некоторые сплавные и нанесенные медные, кобальтовые, рутениевые, железные и никелевые катализаторы. В качестве сырья в колонной установке периодического действия использовали пивную дробину Шымкентского пивоваренного завода. Результаты приведены в таблице 7. Из таблицы видно, что исследованные катализаторы проявляют абсолютную активность по ксилиту, а активность Cu-Al – 3% Mo – Fe, Co – Al – 3% Cr- Fe и Ni- Al- 3% Ti - Fe выше, чем у промышленного никель-титанового катализатора.

Таблица 7

**Результаты одновременного гидролиза и гидрирования ПС пивной дробины в колонной установке периодического действия**

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

Катализатор	Выход ксилита, %
Cu - Al	69,5
Cu- Al – 3% Mo - Fe	85,7
Co – Al – 3% Cr- Fe	92,3
Ni- Al- 3% Ti - Fe	94,1
Ni- Ti (промышленный)	82,5
NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,7
Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,3
Fe- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,5
Ru- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,9

Одним из основных технологических параметров является давление водорода, увеличение которого повышает концентрацию водорода в растворе и на поверхности катализатора, что, в свою очередь, влияет как на адсорбцию реагентов, так и на механизм процесса. В работе исследовано влияние давления, температуры, продолжительности процесса и других факторов на процесс гидрирования.

Как показывают результаты исследования, модифицирующие добавки, наряду с активностью, значительно увеличивают и стабильность катализаторов. Наибольшую стабильную активность проявляют многокомпонентные сплавы, причем содержание железа оказывает влияние на выход ксилита. Установлено что при гидрировании полисахаридов пивной дробины в колонной установке оптимальное количество добавки железа для всех исследованных катализаторов составляет 7%, а выход ксилита достигает на Co-Al -3% Cr- 7%Fe -97,9%, а на Ni-Al-3% Ti - Fe – 98,8%. Активность и стабильность разработанных катализаторов превышают соответствующие величины для промышленного никель-титанового катализатора.

Таблица 8

**Стабильность исследуемых катализаторов в условиях периодического одновременного гидролиза и гидрирования**

Катализатор	Размер гранул, мм	Количество циклов до регенерации	Выход ксилита, %
Co-Al-3% Cr-7% Fe	4 - 6	38	95,5
	6 - 8	45	97,9
	8 - 10	50	97,3
	10 - 12	44	96,1
Ni-Al-3% Ti-7% Fe	4 - 6	25	99,1
	6 - 8	32	98,8
	8 - 10	38	98,3
	10 - 12	33	97,1
Ni-Ti (пром.)	4 - 6	2	84,0
	6 - 8	3	82,5
	8 - 10	4	83,0
	10 - 12	3	82,1

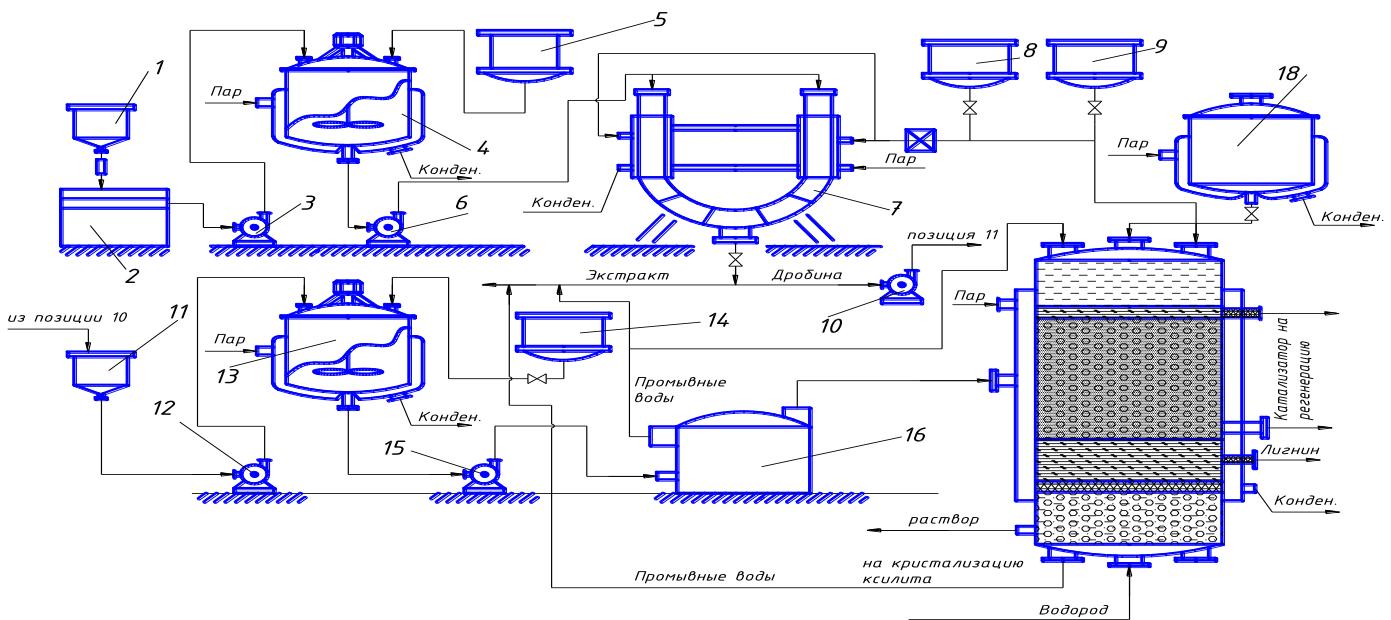
В таблице 8 показаны результаты исследования стабильности двух наиболее активных и селективных промотированных катализаторов, для которых выход ксилита составил 97,9 и 98,8 % при оптимальном содержании Fe – 7%. Видно, что большую стабильность проявляет катализатор на основе Со, т.к. при размере гранул катализатора 8 – 10 мм его можно использовать без регенерации в течение 50 циклов (т.е. около 60-65 часов), а выход ксилита при этом составляет 97,3 %.

Разработана математическая модель процесса совместного гидролиза и гидрирования ПД, на основании которой определены оптимальные условия для реализации новой технологии.

### **Укрупненные пилотные испытания**

Комплексным исследованием гидролиза пивной дробины и процесса гидрирования ксилозы нами разработана новая принципиальная технологическая схема получения ксилита (рис.5).

Пивная дробина из сборника 1 с влажностью 75-80% с помощью питателя подается для измельчения на мельничные мукомольные вальцовые станки 2 марки ВМП Ø 18,5 x 40, которые на пивоваренных производствах применяют для измельчения несоложенного сырья (ячменя). Затем измельченное сырье с размерами частиц 3-4 мм в виде пульпы насосом 3 перекачивается в смеситель 4, куда из мерника 5 поступает 5% фосфорная кислота с гидромодулем 0,3. После перемешивания в течение 10 минут при температуре 50-60°C сусpenзия насосом 6 перекачивается в аппарат Гребенюка 7 на стадию облагораживания, которая проходит в непрерывном технологическом режиме при следующих параметрах: температура процесса -80°C, концентрация фосфорной кислоты –



1,11-сборники, 2-вальцовый шнек, 3,6,10,12-насосы, 4-смеситель, 5,8-мерники для фосфорной кислоты, 7-аппарат Гребенюка, 9,14-мерники с водой, 13,18-реактор, 16-сепаратор, 17-реактор колонного типа.

**Рис.5. Принципиальная технологическая схема получения ксилита из пивной дробины.**

2,7% с гидромодулем 0,3, горячая вода с гидромодулем 3, среднее время пребывания частиц в аппарате 55 - 60 мин. Фосфорная кислота подается из мерника 8, вода из мерника 9, температура поддерживается с помощью подачи пара в паровые рубашки колонн аппарата. Аппарат Гребенюка состоит из двух цилиндрических колонн, соединенных внизу переходным коленом, загрузка сырья происходит сверху, ввод кислоты производится в средней части колонны, в нижней части находится сите для отделения экстракта, который через специальный вентиль выводится из аппарата. При последующих перемещениях поршня из аппарата удаляется облагороженная дробина. Общий объем отобранной жидкости в сборнике составляет 3 гидромодуля, т.е.  $3\text{м}^3$  на 1 т исходной сухой пивной дробины. В этом экстракте содержится значительное количество углеводов, гуминовых веществ, зольных элементов, биологически активных веществ. Поэтому его после инверсии нейтрализуют и используют как субстрат (питательную среду) для культивирования кормовых дрожжей. Облагороженное сырье в виде пульпы насосом 10 перекачивается в сборник 11, откуда по мере необходимости осуществляется его подача насосом 12 в реактор 13 для промывки водой с температурой 80°C и гидромодулем 1: 5 из мерника 14. Промывные воды отделяются на сепараторе 16 и соединяются с потоком экстракта из аппарата 7, а готовая к гидролизу дробина поступает в среднюю часть реактора колонного типа 17 на совместный гидролиз, инверсию и гидрирование. Гидролиз ведут по перколяционному периодическому пентозо - гексозному режиму при pH 5,5-6,0 в реакторе 17 с помощью 0,8% фосфорной кислоты с гидромодулем 8, предварительно нагретой в реакторе 18 до 100°C.

Одновременно в аппарат снизу под давлением 5 МПА подается водород для гидрирования и пневматического перемешивания суспензии пивной дробины и раствора ксилозы. Водород получают электролизом в электролизерах с раствором щелочи. Катализатор, активированный по методике, с размером гранул 8-10 мм загружают в специальные устройства с решетками внизу и вверху колонны. Диаметр отверстий в рамках составляет 5мм, что не допускает вымывание катализатора, но не препятствует проникновению раствора ксилозы и частиц дробины внутрь реакционной зоны гидрирования путем конвективной диффузии с потоком жидкости. Процессы гидролиза и гидрирования ведут 75 минут при температуре 80°C и давлении 5 МПа. Раствор, содержащий до 50 г/л ксилита, выводится через нижний боковой штуцер аппарата 17 на очистку, выпарку и кристаллизацию. Сетка с диаметром отверстий 3 мм препятствует выделению непрогидролизованных полисахаридов.

После пентозного гидролиза в реакторе остается около 40% полисахаридов исходного сырья – в основном, целлюлозы. Поэтому этот остаток подвергают перколяционному гидролизу для получения гидролизата, который после очистки и нейтрализации направляют в дрожжевой цех или на получение гидролизного спирта.

Катализатор на регенерацию выводится через нижний и верхний боковые штуцер колонны, а через средний боковой штуцер после завершения гексозного гидролиза удаляется лигнин вместе с потоком промывных вод. После промывки водой из мерника 9 колонна готова к следующий загрузке. Выделение ксилита из растворы проводят по стандартной технологии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Доказаны возможность и высокая эффективность использования отхода пивоваренного производства - пивной дробины в качестве пентозосодержащего сырья для получения ксилита методами одновременного гидролиза и гидрирования.
2. Впервые исследованы ксиланы пивной дробины, установлено, что содержание пентозанов в них составляет 82,4–83,5%; высокое количество ксилозы (83,1–82,5%) и низкое содержание посторонних примесей свидетельствуют о перспективности использования пивной дробины для получения ксилита. Максимальная теоретически возможная доброкачественность гидролизата в этом случае может достичь 85%.
3. Установлено влияние природы и концентрации минеральных кислот на эффективность процесса гидролиза полисахаридов пивной дробины: наивысшие степень доброкачественности (83,4%) и чистоты гидролизата достигнуты при использовании фосфорной кислоты.
4. Выявлено влияние режима облагораживания пивной дробины на эффективность процесса гидролиза ксиланов и установлены оптимальные условия проведения процесса облагораживания: фосфорная кислота – 2,7% с

гидромодулем 0,3, температура – 80<sup>0</sup>С, время – 55 мин, горячая вода с гидромодулем 3.

5. Разработаны условия автокатализитического гидролиза полисахаридов пивной дробины. Показано, что гидролиз протекает только при концентрациях фосфорной кислоты 0,6–0,9%, в этом случае основным катализатором служит уксусная кислота, образующаяся в результате деацетилирования гемицеллюлоз под действием «затравки» - фосфорной кислоты.
6. Впервые разработана технология совместных процессов гидролиза полисахаридов пивной дробины и гидрирования ксилозы до ксилита. В результате создания математической модели процесса гидрирования определены оптимальные условия: давление водорода – 5МПа, температура – 80<sup>0</sup>С, продолжительность – 75 минут, гидромодуль – 8.
7. Исследованы реакции синтеза ксилита путем гидрирования ксилозы, полученной из пивной дробины, в присутствии сплавных и нанесенных катализаторов. Показано, что основным требованием к катализатору, кроме активности и селективности, является стабильность в условиях кислых неочищенных многокомпонентных растворов «ксилан – ксилоза – ксилит – примеси».
8. Исследовано влияние давления водорода, температуры, природы катализатора на кинетику процесса гидролитического гидрирования ксилозы. Показано, что с повышением давления водорода от 2 до 5 МПа и температуры от 20 до 80<sup>0</sup>С скорость гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины растет непрерывно и не зависит от концентрации ксилозы.
9. Разработана ресурсо- и энергосберегающая технология и выявлен оптимальный режим гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины с использованием кислотостойкого, селективного катализатора Со-Al-3%Cr-7%-Fe, стабильность которого в 10-13 раз превышает стабильность промышленного Ni - Ti катализатора, а селективность по отношению к реакции гидрирования ксилозы составляет 97-98%.
10. Разработанная технология прошла опытно-промышленные испытания в НИИ химической технологии и промышленной экологии (г. Шымкент), полученный ксилит по органолептическим и физико-химическим свойствам отвечает требованиям ТХ – 64 – 10 -04 -89.

## **СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**

1. Рысбаева Г.С., Кедельбаев Б.Ш., Рахманбердиев ГР., Нарымбаева З.К. Исследование процесса получения ксилита на модифицированных медных катализаторах //Труды международной научно – практической конференции «Индустрально – инновационное развитие – основа устойчивой экономики Казахстана».- Шымкент, 2006.- С.221.
2. Рысбаева Г.С., Кедельбаев Б.Ш., Рахманбердиев ГР., Надирова Ж.К. Разработка оптимальных катализаторов гидрирования многоатомных спиртов //«Химическая технология», Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ - 07. Москва, 2007.- С.409.

3. Рысбаева Г.С., Кедельбаев Б.Ш., Рахманбердиев ГР., Есжанова З.Е., Танирбергенов Р.К. Получение ксилита из отходов пивоваренной промышленности //Тезисы докладов Международной научно – технической конференции«Сборник научных статей». Ташкент,2008. – С.312.
4. Уразбаева К.А., Рысбаева Г.С., Кедельбаев Б.Ш., Рахманбердиев Г.Р., Надирова Н.К. Пивная дробина – новый вид сырья для получения ксилита //Международной научно – практической конференции «Ауезовские чтения - 7». – Шымкент, 2008. –С.50.
5. Рысбаева Г.С., Кедельбаев Б.Ш., Рахманбердиев Г.Р., Приходько Н.А. Исследование кинетики совместных процессов гидролиза полисахаридов пивной дробины и гидрирования ксилозы //Республиканская научно – техническая конференция «Развитие сельского хозяйства и экология».- Ташкент, 2009.-С.226.
6. Рысбаева Г.С., Кедельбаев Б.Ш., Рахманбердиев Г.Р., Приходько Н.А. Пивная дробина – ценнное пентозосодержащее сырье для получения ксилита //Химия и химическая технология.-Ташкент, 2010-№1.-С48-50.
7. Рысбаева Г.С., Кедельбаев Б.Ш., Рахманбердиев Г.Р., Приходько Н.А. Влияние режима облагораживание сырья на процесс гидролиза //Вестник МКТУ им.Ясави.- Туркестан, 2010.-№1.-С.491-494.
8. Кенжебаева Г.С., Рысбаева Г.С. Использование отходов пивоваренной промышленности для получения ксилита //Международной научно – практической конференции «Moderni Vymozenti Vedy-2010». – Прага, 2010. – С.50.
9. Рысбаева Г.С., Кедельбаев Б.Ш., Рахманбердиев Г.Р., Приходько Н.А. Влияние природы и концентрации кислот на эффективность процесса гидролиза //Узбекский химический журнал.-Ташкент, 2010.-№5.-С.36-40.

## РЕЗЮМЕ

диссертации Рысбаевой Г.С. на тему «Технология получения ксилита из пивной дробины методами одновременного гидролиза и гидрирования» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ

**Ключевые слова:** пивная дробина, ксилит, ксилан, облагораживание, гидрирование, автокатализ, бескислотный режим, пентоза, гексоза, D-ксилоза, Аппарат Гребенюка.

**Объект исследования:** пивная дробина – отход производства пива на ТОО «Шымкентпиво», ксиланы пивной дробины, кислотостойкие катализаторы.

**Цель работы:** разработка методов получения ксилита из пивной дробины методами одновременного гидролиза и гидрирования полисахаридов пивной дробины в присутствии промотированных катализаторов.

**Методы исследования:** физико – химические, ИК – спектроскопия, газожидкостная хроматография, электронная микроскопия.

**Полученные результаты и их новизна:** новизна диссертации заключается в разработке научно – технических основ эффективной технологии получения ксилита из пивной дробины методом совместного гидролиза полисахаридов и гидрирования образовавшейся ксилозы. Установлен химический состав ксиланов пивной дробины и доказано, что пивная дробина может являться перспективным пентозосодержащим сырьем для гидролиза; установлена возможность проведения процесса гидролиза ксиланов в автокаталитическом «бескислотном» режиме; разработаны научно – технические основы гидролиза и гидрирования полисахаридов пивной дробины в аппарате колонного типа оригинальной конструкции; осуществлен подбор эффективных кислотостойких катализаторов гидрирования, устойчивых к примесям неочищенных ксилозных растворов; методом математического планирования эксперимента определены оптимальные условия процесса автокаталитического гидролиза и гидрирования полисахаридов пивной дробины.

**Практическая значимость:** на основе результатов исследований впервые разработаны методы синтеза и ресурсо – и энергосберегающая технология получения ксилита из пивной дробины путем одновременного гидролиза и гидрирования, которая апробирована в реальных опытно – промышленных условиях. Реализация на практике результатов данного исследования решает следующие важнейшие задачи: создается конкурентоспособное отечественное производство ксилита с принципиально новой технологией путем разработки и внедрения высокоскоростных процессов; рационально используется отход пивоваренного производства – пивная дробина.

**Степень внедрения и экономическая эффективность:** разработанная технология прошла опытно-промышленные испытания в НИИ химической технологии и промышленной экологии (г. Шымкент), полученный ксилит по органолептическим и физико-химическим свойствам отвечает требованиям ТХ – 64 – 10 -04 -89. При среднем объеме производства 2 тыс. т. кристаллического ксилита в год при его продаже по минимальной мировой цене 10 000 долларов за 1 т. ожидаемая прибыль составит 4.359,4 долларов на 1 тонну ксилита.

**Область применения:** гидролизная промышленность, переработка отходов пивоваренной промышленности.

**Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор  
Г.С.Рысбаеванинг 05.17.04 – “Органик моддалар технологияси”  
ихтинослиги бўйича “Пиво янчилмасидан бир вақтли гидролиз  
ва гидрирлаш усулида ксилит олиш технологияси”  
мавзусидаги диссертациясининг**

## **РЕЗЮМЕСИ**

**Таянч сўзлар:** пиво янчилмаси, ксилит, ксилан, бойитиш, гидрирлаш, автокатализ, кислотасиз режим, пентоза, гексоза, D-ксилоза, аммиак, Гребенюк аппарати.

**Тадқиқот объектлари:** Пиво янчилмаси – “Шимкентпиво” ТОО пиво чиқиндиси, пиво янчилмаси ксилани, кислотабардош катализаторлар.

**Ишнинг мақсади:** Промоторланган катализатор иштирокида пиво янчилмаси полисахаридларидан бир вақтда гидролиз ва гидрирлаш йўли билан ксилит олиш усулларини яратиш.

**Тадқиқот методлари:** физик-кимёвий, ИК – спектроскопия, газ суюқлик хроматографияси, электронли микроскопия.

**Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги:** қўлланилиши илмий ва амалий асосланган кислотага бардош катализаторлар иштирокида пиво янчилмасидан полисахаридларни гидролиз қилиш ва ҳосил бўлган ксилозани гидрирлаш усуллари билан ксилит олишнинг юқори самарали илмий – техник асосга эга технологиясини яратиш; пиво янчилмаси ксиланларининг кимёвий таркиби ўрганилди ва у келажакда гидролиз учун перспектив пентоза сақловчи хомашё бўлиши мумкинлиги исботланди; ксиланлар гидролиз жараённинг автокатализтик “кислотасиз” шароитда олиб бориш имкониятлари ўрганилди ва жараённинг оптимал шароитлари яратилди; оригинал конструкцияли колонна типидаги аппаратда пиво янчилмаси полисахаридларини гидрирлаш ва гидролизи жараёнларининг илмий техникавий асоси ишлаб чиқилди; тозаланмаган ксилоза эритмасидаги ёт моддаларга чидамли, кислотага бардош, самарали катализаторлар танланди; пиво янчилмаси полисахаридларини гидрирлаш ва автокатализтик гидролиз жараёнларининг оптимал шароитлари тажрибада математик моделлаштириш усулида аниқланди.

**Амалий аҳамияти:** олинган натижалар асосида саноат тажриба текшируларидан муваффақиятли ўтган илк бор пиво янчилмасидан бир вақтда гидролиз ва гидрирлаш йўли билан ксилит олиш технологиясининг ресурс, энергия камсарф синтез усуллари яратилди. Изланиш натижаларини амалда қўллаш билан қўйидагиларга эришилади: рақобатбардош маҳаллий ксилит ишлаб чиқаришнинг янги технологияси яратилади, пиво пишириш саноатининг чиқиндиси – пиво янчилмаси рационал ишлатилади, қайсики, пиво пишириш заводларида экологик ҳолатни яхшилайди ва кам ҳаражат, кўп фойда кўришни таъминлайди.

**Тадбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самардорлиги:** яратилган технология кимёвий технология ва саноат экологияси ИТИ (Чимкент ш.)да саноат тажриба текширувидан ўтган, олинган ксилит органолептик ва физик-кимёвий хоссалари билан ТМ – 64 – 10 – 04 – 89 талабларига жавоб беради. Йилида ўртача 2 минг т. кристаллик ксилит ишлаб чиқарилса, жаҳон бозорининг минимал нархидаги (1 т 10000 доллар) кутиладиган иқтисадий самара 1 тонна ксилит учун 4.359,4 долларни ташкил қиласи.

**Кўлланиш (фойдаланиш) соҳаси:** гидролиз саноати, пиво пишириш соҳаси, чиқиндиларини қайта ишлаш.

## PESUME

Thesis of Rysbayeva Gulnar Sultanbekovna on the scientific degree competition of the doctor of philosophy in chemical sciences, specialty 05.17.04 – Technology of organic substances, subject: **Technology of Xylite obtaining from beer fraction by methods of simultaneous hydrolysis and hydrogenization**

**Key words:** beer fraction, Xylite, Xylane, ennobling, autocatalysis, acidless regime, Pentose, Hexose, D-Xylose, Grebenuks' device.

**Subjects of the inquiry:** beer fraction is a waste of the beer production in the ALR "Shymkentpivo", xylans of beer fraction, catalyzators having stability from acids.

**Aim of the inquiry:** development of methods of Xylite obtaining from beer fraction by methods of simultaneous hydrolysis and hydrogenization of beer fraction's polysaccharides in the presence of promoted catalyzators on the basis of copper, cobalt and nickel.

**Methods of inquiry:** physical-chemical, IR-spectroscopy, gas-liquid chromatography, electron microscopy.

**The results achieved and their novelty:** novelty of thesis is included in the development of scientifically-technical basis of efficient technology of Xylite obtaining from beer fraction by method of joint hydrolysis of polysaccharides and hydrogenization of formed Xylose. Chemical composition of Xylans of beer fraction have been established and it is proved that beer fraction can be perspective pentose-containing raw material for hydrolysis; the possibility of implementation of hydrolysis process of Xylans into autocatalitical "acidless" regime have been established the scientifically-technical basis of hydrolysis and hydrogenization of beer fractions' polysaccharides in the devices of columned type of original construction have been developed; selection of efficient hydrogenization catalyzators that have stability from acids and admixtures of Xylose solutions have been implemented; the optimum conditions of autocatalytical hydrolysis process and hydrogenization of beer fraction's polysaccharides have been determined by method of mathematical planning of the experiment.

**Practical value:** for the first time on the base of results of investigations the methods of synthesis and resource-and energy-saving technology of Xylite obtaining from beer fraction by way of simultaneous hydrolysis and hydrogenization have been developed which is approved in real experienced-industrial conditions. Realization in practice the results of given investigation decides the following important problems: the domestic production of Xylite with ability to competition on the principal new technology by way of development and inculcation of highly rated processes are created; the waste of beer production –beer fraction are rationally used that provides the improvement of the ecological situation in zone of beer production and provides the maximum profit at minimum of expenseses.

**Degree of embed and economic effectivity:** developed technology passed the experienced-industrial tests in research institute of chemical technology and industrial ecology (Shymkent), the obtained Xylite meets the demands of TX – 64-10-04-89 on the organoleptic and physical-chemical properties. At the average of production 2000 tone of crystalline xylite a year at the it's sell on the minimum world price 10 000 dollars for 1 tone the expected profit will be 4.359,4 dollars for 1 tone of xylite.

**Sphere of usage:** hydrolytic industry, processing of beer fractions' wastes.