

УДК 544.42.032
AGRIS P01

<http://doi.org/10.5281/zenodo.2254889>

ГИДРИРОВАНИЕ ЦЕЛЛОБИОЗЫ ДО D-СОРБИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА RU/СПС MN 100

- ©*Григорьев М. Е.*, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, GE.Max2015@yandex.ru
©*Лебедева. М. Б.*, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, mariya.konyaeva.88@mail.ru
©*Манаенков О. В.*, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, ovman@yandex.ru
©*Филатова А. Е.*, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, afilatowa@mail.ru

CELLOBIOSE HYDROGENATION TO D-SORBITOL USING RU/HPS MN 100 CATALYST

- ©*Grigorev M.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, GE.Max2015@yandex.ru
©*Lebedeva M.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, mariya.konyaeva.88@mail.ru
©*Manaenkov O.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, ovman@yandex.ru
©*Filatova A.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, afilatowa@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена процессу гидрирования целлобиозы (4-О-бета-D-глюкопиранозил-D-глюкоза) до D-сорбита, являющегося ценным сырьем для пищевой, химической и фармацевтической промышленности. В данной работе приведены закономерности каталитического гидрирования целлобиозы до D-сорбита. Гидрирование целлобиозы проводилось в периодическом реакторе. В качестве катализатора процесса гидрирования была использована каталитическая система — рутений на сверхсшитом полистироле (СПС) с содержанием активного металла — 3% (вес.). Катализатор был получен методом пропитки СПС марки MN 100 водорастворимой солью рутения в смеси растворителей: тетрагидрофуран-метанол-вода в соотношении 4:1:1. Перед проведением опыта катализатор был восстановлен в токе водорода при атмосферном давлении и температуре 573 К. Анализ отбираемых из реактора проб осуществлялся методом тонкослойной хроматографии с использованием хроматографических пластин Sorbfil 100×200 мм и визуализатора «Sorbfil». На основании полученных экспериментальных данных была показана возможность использования катализатора Ru/СПС MN 100 для эффективного гидрирования целлобиозы до D-сорбита.

Abstract. This work is devoted to the process of cellobiose (4-O-beta-D-glucopyranosyl-D-glucose) hydrogenation to D-sorbitol, which is valuable raw material for food, chemical, and pharmaceutical industries. The data on the regularities of the catalytic hydrogenation of cellobiose to D-sorbitol are presented in this work. Cellobiose hydrogenation was performed in a batch reactor. The catalytic system presented by 3 wt. % ruthenium supported on the hypercrosslinked polystyrene (HPS) was used as a catalyst for cellobiose hydrogenation. The catalyst was produced by the impregnation of HPS (amino-functionalized MN 100) by the solution of the ruthenium salt in a complex solvent — tetrahydrofuran-methanol-water by the ratio 4:1:1. Before the experiments, the catalyst was reduced in hydrogen flow at the atmospheric pressure and temperature of 573 K.

the analysis of the samples of the reaction mixture was performed by the thin-layer chromatography using Sorbfil 100×200 mm chromatographic plate and Sorbfil visualizer.

Ключевые слова: гидрирование, целлобиоза, D-сорбит, катализатор Ru/СПС MN 100.

Keywords: hydrogenation, cellobiose, D-sorbitol, catalyst Ru/HPS MN 100.

Введение

D-сорбит широко используется в пищевой, химической и фармацевтической промышленности [1-3]. D-сорбит обычно получают жидкофазным гидрированием D-глюкозы. Однако, для этих целей можно использовать и целлобиозу, получаемую из лигноцеллюлозного сырья. Целлобиоза (4-O-бета-D-глюкопиранозил-D-глюкоза) или целлобит при условиях реакции гидрирования гидролизуются, получаемая при этом смесь глюкозы и сорбита и/или глюкозы затем гидрируется до сорбита (Рисунок 1).

В работе [4] указывается, что при гидрировании целлобиозы на Ru/C в слабокислой среде (кремниевая кислота) возможно протекание двух конкурирующих путей реакции: 1) гидролиз целлобиозы до глюкозы с последующим гидрированием в сорбит и 2) гидрирование целлобиозы до целлобита, который гидролизуеться на сорбит и глюкозу, с последующем ее гидрированием в сорбит.

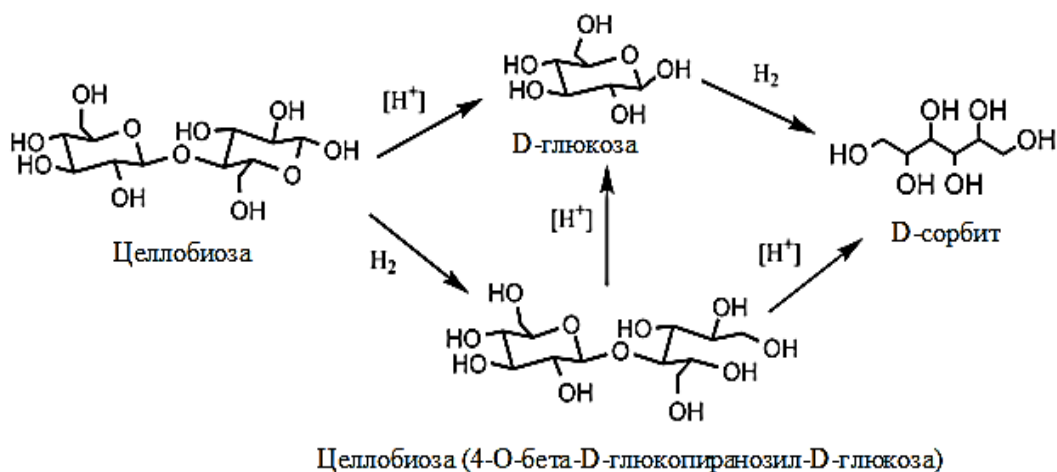


Рисунок 1. Схема каталитического получения D-сорбита из целлобиозы.

В работе [5] для оптимизации условий конверсии лигноцеллюлозы, наиболее распространенного возобновляемого ресурса, в сорбит был изучен гидролиз и гидрирование целлобиозы в водном растворе $ZnCl_2$. Вода при нейтральном pH не допускает гидролиза целлобиозы в условиях экспериментов (до $125^{\circ}C$ за 4 ч), но происходит относительно быстрое гидрирование целлобиозы в 3-бета-D-глюкопиранозил-D-глюцит на Ru/C катализатором в присутствии водорода. В растворе $ZnCl_2$ имеет место гидролиз в диапазоне температур ($75-125^{\circ}C$) и одновременно гидрирование на Ru/C, хотя и с меньшей скоростью, чем в нейтральной воде. Таким образом, возможно однократное превращение целлобиозы в сорбит. Гидролиз является реакцией, ограничивающей скорость, но селективность к сорбиту определяется скоростью гидрирования. При оптимальных условиях выход сорбита составляет более 95%.

В качестве катализатора селективного гидрирования целлобиозы до D-сорбита был предложен рутениевый катализатор нанесенный на модифицированную цирконием подложку SBA-15. Исследования реакции гидрирования целлобиозы показали, что процесс гидрирования протекает последовательно через (а) гидрогенолиз/гидрирования целлобиозы до 3-β-d-глюкопиранозил-D-сорбит, (б) гидролиз в сорбит и глюкозе, и (с) гидрирование глюкозы в гекситолы (многоатомных спиртов с 6 углеродными атомами); стадии гидролиза является лимитирующей в реакции образования гекситол. Полная конверсия целлобиозы с выходом гекситолов 72% была достигнута при 140 °С за 1 ч при оптимальном соотношении Zr/Si 0,25 [6].

Методика приготовления катализатора, проведения процесса гидрирования и хроматографического анализа

Катализатор Ru/СПС MN 100 был синтезирован методом пропитки СПС марки MN 100 (Purolite Inc., Великобритания) по влагоемкости водным раствором прекурсора (Ru(OH)Cl₃) при комнатной температуре в смеси растворителей: тетрагидрофуран-метанол-вода в соотношении 4:1:1. Затем катализатор высушивали при температуре 343 К и обрабатывали смесью NaOH и пероксида водорода при температуре 353 К. Далее катализатор промывали водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы в промывных водах и высушивали при температуре 358 К. Затем катализатор восстанавливали в токе водорода при атмосферном давлении и температуре около 573 К в течение 2 часов. Полученный катализатор по данным элементного анализа содержал 3% (вес.) Ru.

Процесс гидрирования целлюбиозы осуществлялся в периодическом реакторе высокого давления вместимостью 250 мл. Перемешивание осуществлялось поступательно-вращательным движением со скоростью 296 об/мин. В течение часа происходило насыщение катализатора (водная суспензия катализатора) в реакционной камере реактора при рабочей температуре и парциальном давлении водорода, при этом водный раствор субстрата находился в отдельной камере реактора. После насыщения катализатора водородом, раствор субстрата подавался в реакционную камеру. Отбор проб осуществлялся через пробоотборник через определенные промежутки времени. Анализ отобранного катализата производился методом тонкослойной хроматографии. Для этого использовались хроматографические пластинки и визуализатор, оснащенный режимом ультрафиолетовой лампы. В качестве растворителя использовалась смесь органических веществ. После нанесения микроколичеств жидких проб и растворов целлобиозы, глюкозы и сорбита на хроматографические пластинки, их высушивали. После чего опускали в смесь растворителей и через 3 часа вынимали, сушили на воздухе. Для более четкого проявления пятен, хроматографическую пластинку нагревали до проявления пятен. Готовую пластинку помещали в визуализатор и снимали в ультрафиолетовом свете, затем производили обработку полученных пятен.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных кинетических экспериментов были получены пробы, которые были проанализированы с помощью метода тонкослойной хроматографии. Пример полученный хроматограммы с одной пробы представлен на Рисунке 2, на который видны пики характеризующие различные вещества. При гидрировании целлобиозы, были получены данные, характеризующие, что при увеличении температуры от 373 К до 403 К происходит увеличение скорости гидрирования целлобиозы. Однако, с увеличением температуры происходит повышение гидролиза целлобиозы.

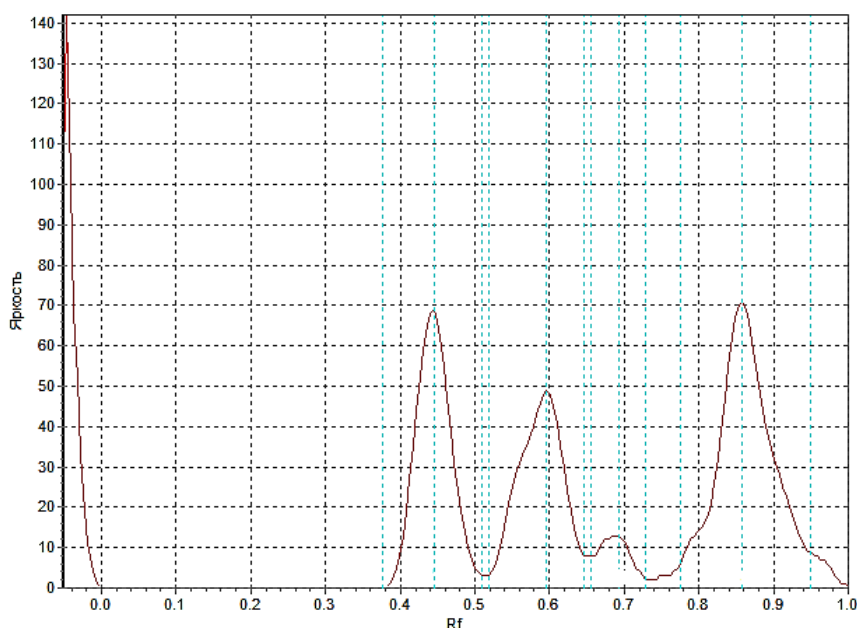


Рисунок 2. Общий вид хроматограммы катализата.

Глюкоза ($R_f = 0.2$) в пробах практически отсутствует, что свидетельствует о высокой скорости ее гидрирования в D-сорбит. Основные продукты процесса гидрирования — это D-сорбит, целлобит и различные полиолы, как правило в небольшом количестве. Уменьшение скорости гидроинолиза, можно осуществить при увеличении парциального давления водорода, что позволяет уменьшать температуру. Повышение парциальное давление водорода (с 20 до 80 атм) способствует насыщению рутениевого катализатора водородом и тем самым повышает скорость реакции гидрирования, что обеспечивает высокую конверсию целлобиозы.

Заключение

На основании приведенных закономерностей гидрирования целлобиозы до D-сорбита, полученных в ходе кинетического тестирования катализатор Ru/СПС MN 100, можно сделать вывод об высокой каталитической активности данного катализатора. Показана возможность использования Ru/СПС MN 100 в качестве эффективного катализатора гидрирования целлобиозы. А количественное получение различных продуктов каталитического гидрирования зависит от условий проведения процесса и прежде всего температуры и парциального давления водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта 16-08-00306 А.

Список литературы:

1. Hoffer B. W., Crezee E., Mooijman P. R. M., Van Langeveld A. D., Kapteijn F., Moulijn J. A. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose // *Catalysis today*. 2003. Vol. 79. P. 35-41.
2. J. Zhang, S. Wu, Y. Liu, B. Li. Hydrogenation of glucose over reduced Ni/Cu/Al hydrotalcite precursors // *Catalysis Communications*. 2013. Vol. 35. P. 23-26.
3. Kusserow B., Schimpf S., Claus P. Hydrogenation of glucose to sorbitol over nickel and ruthenium catalysts // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2003. Vol. 345. No. 1-2. P. 289-299.

4. Negahdar L., Oltmanns J. U., Palkovits S., Palkovits R. Kinetic investigation of the catalytic conversion of cellobiose to sorbitol // *Applied catalysis B: environmental*. 2014. Vol. 147. P. 677-683.

5. Li J., Soares H. S., Moulijn J. A., Makkee M. Simultaneous hydrolysis and hydrogenation of cellobiose to sorbitol in molten salt hydrate media // *Catalysis Science & Technology*. 2013. Vol. 3. No. 6. P. 1565-1572.

6. N. Yufei, W. Hua, Z. Ru supported on zirconia-modified SBA-15 for selective conversion of cellobiose to hexitols // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. Vol. 198. P. 215-222.

References:

1. Hoffer, B. W., Crezee, E., Mooijman, P. R. M., Van Langeveld, A. D., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (2003). Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose. *Catalysis today*, 79, 35-41.

2. Zhang, J., Wu, S., Liu, Y., & Li, B. (2013). Hydrogenation of glucose over reduced Ni/Cu/Al hydrotalcite precursors. *Catalysis Communications*, 35, 23-26.

3. Kusserow, B., Schimpf, S., & Claus, P. (2003). Hydrogenation of glucose to sorbitol over nickel and ruthenium catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 345(1-2), 289-299.

4. Negahdar, L., Oltmanns, J. U., Palkovits, S., & Palkovits, R. (2014). Kinetic investigation of the catalytic conversion of cellobiose to sorbitol. *Applied catalysis B: environmental*, 147, 677-683.

5. Li, J., Soares, H. S., Moulijn, J. A., & Makkee, M. (2013). Simultaneous hydrolysis and hydrogenation of cellobiose to sorbitol in molten salt hydrate media. *Catalysis Science & Technology*, 3(6), 1565-1572.

6. Niu, Y., Wang, H., Zhu, X., Song, Z., Xie, X., Liu, X., ... & Ge, Q. (2014). Ru supported on zirconia-modified SBA-15 for selective conversion of cellobiose to hexitols. *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 215-222.

*Работа поступила
в редакцию 25.11.2018 г.*

*Принята к публикации
28.11.2018 г.*

Ссылка для цитирования:

Григорьев М. Е., Лебедева М. Б., Манаенков О. В., Филатова А. Е. Гидрирование целлобиозы до D-сорбита с использованием катализатора Ru/СПС MN 100 // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №12. С. 101-105. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/12-20> (дата обращения 15.12.2018).

Cite as (APA):

Grigorev, M., Lebedeva, M., Manaenkov, O., & Filatova, A. (2018). Cellobiose hydrogenation to D-sorbitol using Ru/HPS MN 100 catalyst. *Bulletin of Science and Practice*, 4(12), 101-105. (in Russian).