

УДК 544.42.032

**ГИДРИРОВАНИЕ D-МАННОЗЫ ДО D-МАННИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КАТАЛИЗАТОРА RU/СПС MN 100**

**HYDROGENATION OF D-MANNOSE TO D-MANNITE USING
THE CATALYZER RU/MN 100**

©**Григорьев М. Е.**

*канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, GE.Max2015@yandex.ru*

©**Grigorev M.**

*Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, GE.Max2015@yandex.ru*

©**Лебедева М. Б.**

*Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, mariya.konyayeva.88@mail.ru*

©**Lebedeva M.**

*Tver State Technical University
Tver, Russia, mariya.konyayeva.88@mail.ru*

©**Манаенков О. В.**

*канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, ovman@yandex.ru*

©**Manaenkov O.**

*Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, ovman@yandex.ru*

©**Долуда В. Ю.**

*канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-2865-9945,
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, doluda.v@yandex.ru*

©**Doluda V.**

*Ph.D., ORCID 0000-0002-2865-9945, Tver State Technical University
Tver, Russia, doluda.v@yandex.ru*

©**Филатова А. Е.**

*канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, afilatowa@mail.ru*

©**Filatova A.**

*Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, afilatowa@mail.ru*

©**Матвеева В. Г.**

*канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, Valen-matveeva@yandex.ru*

©**Matveeva V.**

*Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, Valen-matveeva@yandex.ru*

Аннотация. Работа посвящена процессу гидрирования D-маннозы до D-маннита, являющегося ценным сырьем для пищевой, химической и фармацевтической промышленности. В данной работе приведены экспериментальные данные по

каталитическому гидрированию D-маннозы до D-маннита: зависимости конверсии субстрата от температуры (варьировалась от 393 до 493 К), парциального давления водорода (варьировалась от 20 до 80 атм) и концентрации D-маннозы (варьировалась от 0,1 до 0,6 моль/л). Также приведены зависимости селективности каталитического процесса гидрирования от конверсии субстрата. Гидрирование D-маннозы 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 высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа «Хроматэк – Кристалл ВЭЖХ 2014».

На основании полученных экспериментальных данных была показана возможность использования катализатора Ru/СПС MN 100 для эффективного гидрирования D-маннозы, осуществлен выбор «оптимальных» условий каталитического гидрирования D-маннозы до D-маннита по показателям высокой селективности процесса при практически полной конверсии субстрата (99%). Приведены литературные даны для сравнения каталитической системы — рутений на подложке из TiO₂ модифицированной оксидом никеля с Ru/СПС MN 100. На основании сравнения показано преимущество Ru/СПС MN 100 для гидрирования D-маннозы.

Abstract. This work is devoted to the process of hydrogenation of D-mannose to D-mannitol, which is valuable raw material for food, chemical and pharmaceutical industries. Experimental data on catalytic hydrogenation of D-mannose to D-mannitol, i. e. the dependence of the substrate conversion on temperature (varied from 393 up to 493 K), partial hydrogen pressure (varied from 20 atm up to 80 atm) and concentration of D-mannose (varied from 0.1 mol/L up to 0.6 mol/L), are presented in this work. The dependence of selectivity of the catalytic hydrogenation process on the substrate conversion is also shown. Hydrogenation of D-mannose was carried out in batch reactor. Ruthenium on hypercrosslinked polystyrene (HPS) with metal content of 3% (wt.) was used as a catalyst for the hydrogenation process. The catalyst was obtained by the impregnation of HPS of MN 100 type with water soluble ruthenium salt in solvent mixture: tetrahydrofuran–methanol–water in a ratio of 4:1:1. Before the experiment, the catalyst was reduced in hydrogen flow at atmospheric pressure and temperature of 573 K. Analysis of the samples of reaction mixture was carried out by high performance liquid chromatography using the liquid chromatograph “Chromatec – Crystal HPLC 2014”.

Based on the experimental data, the possibility of the use of Ru/MN 100 catalyst for the efficient hydrogenation of D-mannose was shown. The choice of “optimal” conditions of catalytic hydrogenation of D-mannose to D-mannitol based on high process selectivity at almost complete conversion (99%) of the substrate was carried out. The literature data are presented for comparison of catalytic system, ruthenium supported on TiO₂ modified with nickel oxide, with the Ru/MN 100. The comparison showed the advantage of the use of Ru/MN 100 for the hydrogenation of D-mannose.

Ключевые слова: гидрирование, D-манноза, D-маннит, катализатор Ru/СПС MN 100.

Keywords: hydrogenation, D-mannose, D-mannitol, catalyst Ru/HPS MN 100.

D–маннит, получаемый из различных углеводов, подобно D–сорбиту, широко используется в пищевой, химической и фармацевтической промышленности [1–3]. Не смотря на то, что D–маннит можно получить различными способами — микробиологическим, каталитическим с использованием гетерогенных и гомогенных каталитических систем, в промышленном производстве D–маннита применяют гетерогенные катализаторы. Субстратами служат как чистая D–манноза, D–фруктоза [4], так и смеси углеводов, например смесь D–фруктозы и D–глюкозы [5, 6]. В качестве катализаторов используют в основном никелевые катализаторы, такие как никель Ренея [7, 8]. Однако, такие катализаторы имеют существенный недостаток — выщелачивание активного металла, что уменьшает активность никелевого катализатора и загрязняет целевой продукт ионами никеля [9]. Поэтому в последние годы все больше предпочтение отдается катализаторам на основе рутения, практически лишенных недостатков никелевых катализаторов.

Не смотря на то, что получению D–маннита осуществляемому каталитическим гидрированием различных углеводов уделяется достаточно большое внимание, сам процесс гидрирования D–маннозы описан в литературе мало. Поэтому, данная работа посвящена изучению каталитическому гидрированию D–маннозы до D–маннита (Рисунок 1) с использованием катализатора Ru/СПС MN 100.



Рисунок 1. Схема каталитического получения D–маннита из D–маннозы

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 $(\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3)$ 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 D–маннозы 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 высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для это использовался жидкостной хроматограф «Хроматэк – Кристалл ВЭЖХ 2014» оснащенный рефрактометрическим детектором. Условия хроматографического анализа: скорость подачи элюента 0,5 мл/мин, подогрев колонки до 310 К, хроматографическая колонка Reprogel H.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных кинетических экспериментов были получены зависимости конверсии D-маннозы от температуры, парциального давления водорода и концентрации субстрата.

Эксперименты по варьированию температуры проводились при следующих условиях: масса рутениевого катализатора 0.4 г, начальная концентрация D-маннозы 0.6 моль/л, парциальное давление водорода 40 атм, температуру варьировали от 393 К до 423 К. Из представленной на Рисунке 2а зависимости видно, что с увеличением температуры происходит повышение конверсии субстрата, что характерно для большинства каталитических реакций.

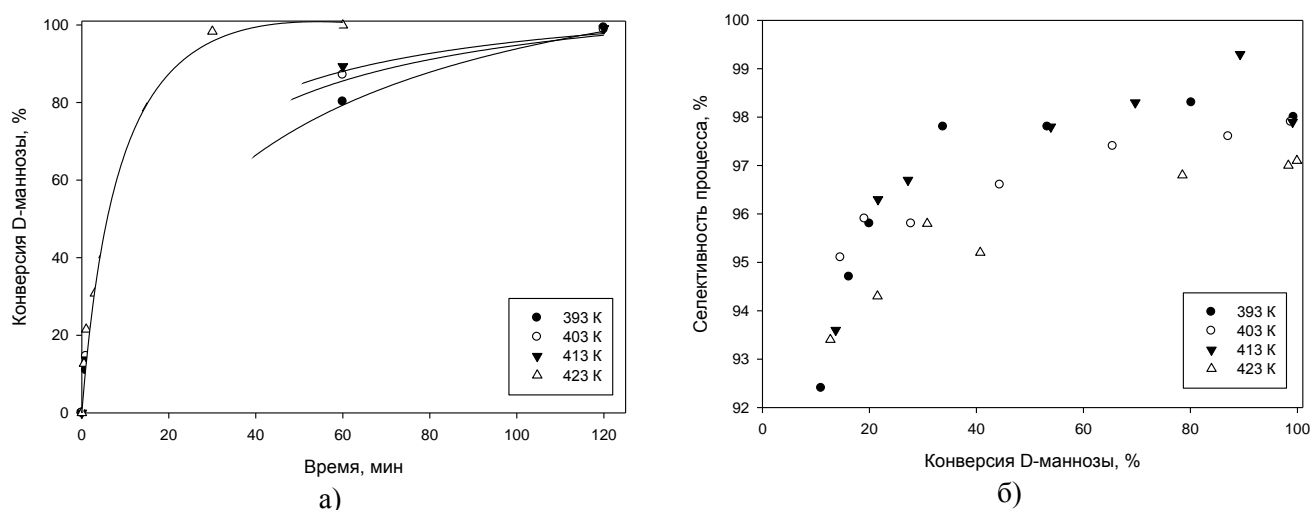


Рисунок 2. Влияние температуры на а) конверсию D-маннозы и б) селективность процесс гидрирования

Селективность процесса гидрирования D-маннозы (Рисунок 2б) достигала наибольшего значения (99,3%) при температуре 413 К. Поэтому, все последующие эксперименты проводились при 413 К.

Парциальное давление водорода варьировали от 20 до 80 атм, при 413К, массе катализатора 0,4 г и концентрации субстрата 0,6 моль/л. Полученные зависимости представлены на Рисунке 3 а, б.

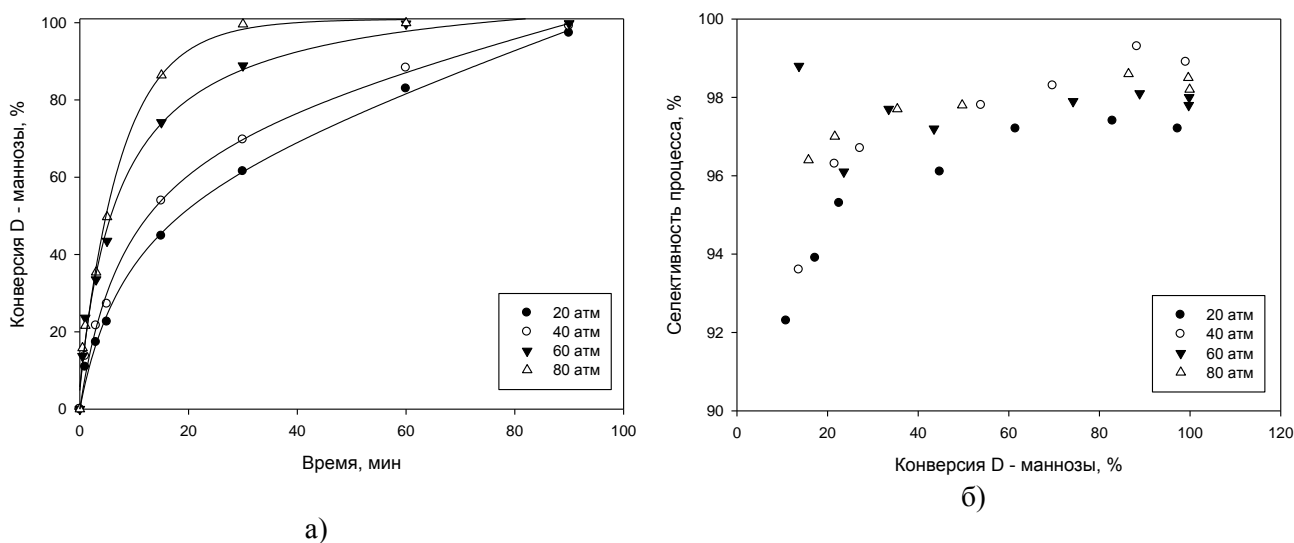


Рисунок 3. Влияние парциального давления водорода на а) конверсию D–маннозы и б) селективность процесс гидрирования

Как видно из Рисунка 3а с увеличением парциального давления водорода происходит повышение конверсии субстрата, что характерно для большинства реакций гидрирования. При этом практически не происходит значительных изменений селективности процесса гидрирования D–маннозы с увеличением давления. Высокая селективность процесса наблюдается при парциальном давлении водорода 40 атм при конверсии субстрата более 99% (Рисунок 3б).

Исследования влияния концентрации субстрата на конверсии D–маннозы и селективность процесса гидрирования проводилось при следующих условиях: 0,4 г. рутениевого катализатора, 413 К, парциальное давление водорода 40 атм, концентрация D–маннозы варьировалась от 0,1 до 0,6 моль/л. Данные экспериментов приведены на Рисунке 4.

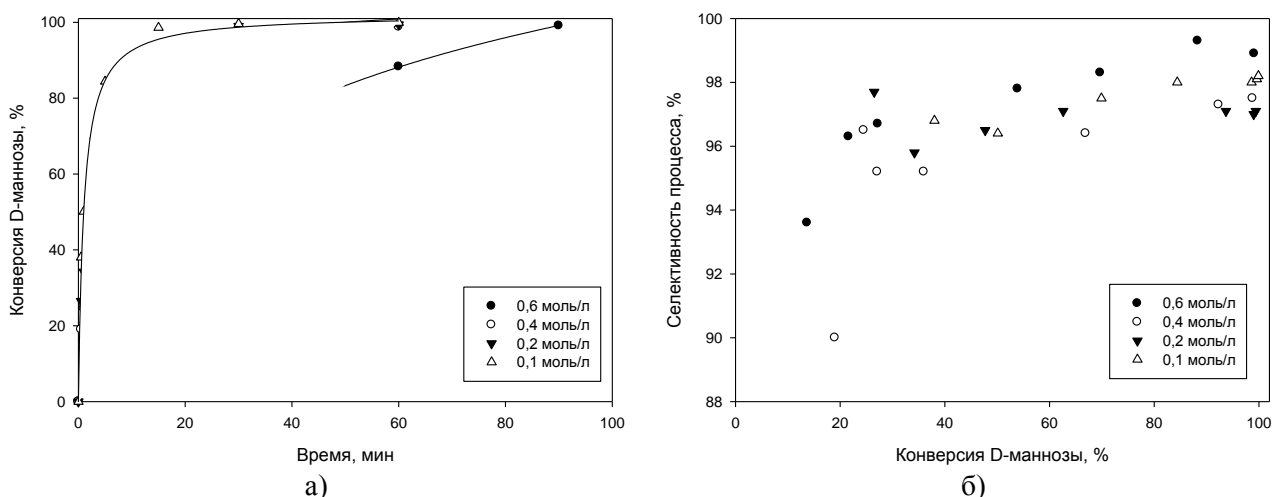


Рисунок 4 — Влияние концентрации субстрата на а) конверсию D–маннозы и б) селективность процесс гидрирования

Как видно из Рисунка 4 а, увеличение концентрации приводит к снижению конверсии субстрата во времени. При этом, происходит повышение селективности процесса гидрирования. Наибольшее значение селективности достигается при концентрации субстрата 0,6 моль/л (Рисунок 4 б).

Заключение

На основании проведенных экспериментальных данных, можно сделать следующие выводы: катализатор Ru/СПС MN 100 можно использовать при гидрировании D–маннозы до D–маннита, селективность процесса высокая — более 96% при практически полной конверсии, наиболее оптимальные условия гидрирования D–маннозы при использовании 0,4 г катализатора: 0,6 моль/л субстрата, температура 413 К, парциальное давление водорода 40 атм.

В литературе [10] указано, что при использовании в качестве активного металла рутения на подложке из TiO₂ модифицированной оксидом никеля была получена 65% конверсия D–маннозы на 120 минутах проведения опыта при следующих условиях: масса катализатора 1 г с содержанием рутения 10% (вес.), концентрация субстрата 0,555 моль/л, температуре 413 К и давлении водорода 39,5 атм. Для сравнения, в проведенных экспериментах с катализатором Ru/СПС MN 100 в следующих условиях: масса катализатора 0,4 г с содержанием рутения 3% (вес.), концентрация субстрата 0,6 моль/л, температуре 413 К и парциальном давлении водорода 40 атм, конверсия D–маннозы на 120 минутах составила 99%.

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

Список литературы:

1. Kuusisto J., Mikkola J. P., Casal P. P., Karhu H., Väyrynen J., Salmi T. Kinetics of the catalytic hydrogenation of d-fructose over a CuO-ZnO catalyst // Chemical Engineering Journal. 2005. V. 115. №1. P. 93-102.
2. Toukoniitty B., Kuusisto J., Mikkola J. P., Salmi T., Murzin D. Y. Effect of ultrasound on catalytic hydrogenation of D-fructose to D-mannitol // Industrial & engineering chemistry research. 2005. V. 44. №25. P. 9370-9375. DOI: 10.1021/ie050190s.
3. Wisselink H. W., Weusthuis R. A., Eggink G., Hugenholtz J., Grobben G. J. Mannitol production by lactic acid bacteria: a review // International Dairy Journal. 2002. V. 12. №2. С. 151-161.
4. Heinen A. W., Peters J. A., van Bekkum H. Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts // Carbohydrate research. 2000. V. 328. №4. P. 449-457.
5. Makkee M., Kieboom A. P. G., Van Bekkum H. Production Methods of D-Mannitol // Starch-Stärke. 1985. V. 37. №4. P. 136-141.
6. Wisnlak J., Simon R. Hydrogenation of glucose, fructose, and their mixtures // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1979. V. 18. №1. P. 50-57.
7. Hoffer B. W., Crezee E., Devred F., Mooijman P. R. M., Sloof W. G., Kooyman P. J., Moulijn J. A. The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 253. №2. P. 437-452.
8. Gallezot P., Cerino P. J., Blanc B., Fleche G., Fuertes P. Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts // Journal of Catalysis. 1994. V. 146. №1. P. 93-102.
9. 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. V. 79. P. 35-41.

10. Mishra D. K., Hwang J. S. Selective hydrogenation of D-mannose to D-mannitol using NiO-modified TiO₂ (NiO-TiO₂) supported ruthenium catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 453. P. 13-19.

References:

1. Kuusisto, J., Mikkola, J. P., Casal, P. P., Karhu, H., Väyrynen, J., & Salmi, T. (2005). Kinetics of the catalytic hydrogenation of d-fructose over a CuO-ZnO catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 115, (1), 93-102
2. Toukoniitty, B., Kuusisto, J., Mikkola, J. P., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2005). Effect of ultrasound on catalytic hydrogenation of D-fructose to D-mannitol. *Industrial & engineering chemistry research*, 44, (25), 9370-9375. doi:10.1021/ie050190s
3. Wisselink, H. W., Weusthuis, R. A., Eggink, G., Hugenholtz, J., & Grobber, G. J. (2002). Mannitol production by lactic acid bacteria: a review. *International Dairy Journal*, 12, (2), 151-161.
4. Heinen, A. W., Peters, J. A., & van Bekkum, H. (2000). Hydrogenation of fructose on Ru/C catalysts. *Carbohydrate research*, 328, (4), 449-457
5. Makkee, M., Kieboom, A. P. G., & van Bekkum, H. (1985). Production Methods of D-Mannitol. *Starch-Stärke*, 37, (4), 136-141
6. Wisnlak, J., & Simon, R. (1979). Hydrogenation of glucose, fructose, and their mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 18, (1), 50-57
7. Hoffer, B. W., Crezee, E., Devred, F., Mooijman, P. R. M., Sloof, W. G., Kooyman, P. J., & Moulijn, J. A. (2003). The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. *Applied Catalysis A: General*, 253, (2), 437-452
8. Gallezot, P., Cerino, P. J., Blanc, B., Fleche, G., & Fuertes, P. (1994). Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 146, (1), 93-102
9. 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
10. Mishra, D. K., & Hwang, J. S. (2013). Selective hydrogenation of D-mannose to D-mannitol using NiO-modified TiO₂ (NiO-TiO₂) supported ruthenium catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 453, 13-19

Работа поступила
в редакцию 23.11.2017 г.

Принята к публикации
28.11.2017 г.

Ссылка для цитирования:

Григорьев М. Е., Лебедева М. Б., Манаенков О. В., Долуда В. Ю., Филатова А. Е., Матвеева В. Г. Гидрирование d-маннозы до d-маннита с использованием катализатора Ru/СПС MN 100 // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 118-124. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/grigorev> (дата обращения 15.12.2017).

Cite as (APA):

Grigorev, M., Lebedeva, M., Manaenkov, O., Doluda, V., Filatova, A., & Matveeva, V. (2017). Hydrogenation of d-mannose to d-mannite using the catalyzer Ru/MN 100. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 118-124