

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.458.222.342:66.094.3-926.21

DOI 10.26456/vtchem2021.1.1

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦЕЛЛОБИОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

**О.В. Манаенков, О.В. Кислица, В.Г. Матвеева,
Е.В. Антонов, Е.А. Раткевич**

Тверской государственной технический университет, Тверь

В данной работе приводятся результаты исследования процесса гидролитического окисления целлобиозы (4-(β-глюкозида)-глюкозы) в присутствии гетерогенного Pt-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола (СПС). Исследования процессов гидролитического окисления дисахаридов являются первым шагом к разработке технологий прямой конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко используемые в химическом синтезе и различных областях промышленности.

Ключевые слова: целлобиоза, окисление, глюконовая кислота, глюкаронная кислота, гетерогенный катализ, сверхсшитый полистирол.

Глюконовая кислота широко используется в самых различных сферах человеческой деятельности. Ежегодный мировой объём её производства составляет порядка 60–65 тыс. тонн. Глюконовая кислота входит в рецептуру множества пищевых, фармацевтических и гигиенических продуктов; используется в текстильной и металлургической промышленности; находит применение в строительных технологиях [1]. В основном, глюконовую кислоту получают окислением глюкозы, которое может осуществляться электрохимическим, биохимическим, биоэлектрохимическим методами [1 - 4]. Однако на сегодняшний момент наиболее предпочтительным является биотехнологический метод [1, 5, 6]. Вместе с тем, все эти методы имеют один общий недостаток – исходным веществом во всех вариантах синтеза глюконовой кислоты является глюкоза, представляющая собой ценное сырьё и имеющая высокую пищевую ценность. Биотехнологический метод также сопряжён с длительным временем ферментации (15-24 часа) и высокими эксплуатационными расходами (давление воздуха 4 бар, перемешивание и пр.) [7].

Глюкаронная кислота – продукт более глубокого окисления глюкозы – также является важным соединением с широкими перспективами использования в пищевой промышленности, медицине,

в производстве моющих средств и пр. Например, согласно данным аналитического портала Reports and Data [8], к 2027 году мировой рынок глюконовой кислоты достигнет 1,46 млрд. долларов США. Кальциевая соль глюконовой кислоты используется в терапевтических целях для снижения уровня холестерина [9] и при химиотерапии рака [10]. Тихоокеанской северо-западной национальной лабораторией и Национальной лабораторией по изучению возобновляемой энергии, финансируемыми Министерством энергетики США, глюконовая кислота была определена как «химикат с наибольшей добавленной стоимостью, получаемый из биомассы» [11]. В отчётах лабораторий, в частности, указано, что глюконовая кислота была успешно использована для синтеза гидроксильированного нейлона, что открывает возможности для производства биоразлагаемого волокна [12]. В настоящее время глюконовую кислоту получают путем химического окисления глюкозы – неселективного, дорогостоящего и небезопасного, с точки зрения экологии, процесса с использованием азотной кислоты в качестве окислителя [11].

Таким образом, актуальность поиска новых способов синтеза глюконовой и глюконовой кислот из дешёвого и доступного сырья, каким является целлюлоза, является очевидной. В частности, имеются работы, в которых сообщается о прямой конверсии целлюлозы в глюконовую кислоту в гомогенной среде с использованием растворов FeCl_3 больших концентраций [13, 14]. Несмотря на достаточно хороший выход целевого продукта, процесс осложняется необходимостью его очистки от хлорида железа. Большинство исследователей сосредоточено на поиске новых гетерогенных катализаторов для изучаемого процесса, поскольку, при условии использования в качестве реакционной среды субкритической воды, итоговый продукт будет представлять собой водный раствор кислот, имеющий большой промышленный потенциал. Так, в работе [15] исследовался процесс прямой конверсии целлобиозы и целлюлозы в глюконовую кислоту в воде в присутствии O_2 , катализируемый наночастицами Au на нерастворимых полиоксометаллатах состава $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Авторами показано, что решающее значение для эффективной конверсии исходных субстратов в глюконовую кислоту имеют кислотные центры катализатора и средний размер наночастиц Au. Первые катализируют гидролиз целлобиозы и целлюлозы с образованием глюкозы; наночастицы Au катализируют окисление глюкозы. Однако, как отмечают авторы, разработанные каталитические системы оказались нестабильны в гидротермальных условиях при многократном использовании. В работе [16] для прямой конверсии полисахаридов в глюконовую кислоту предложен Pt-содержащий катализатор на основе сульфированного углерода (Pt/AC-SO₃H). Сочетание кислотных свойств и металлической активной фазы позволяет получить выход глюконовой кислоты до 46 % при

использовании в качестве субстратов крахмала, мальтозы, пуллулана и целлобиозы. Однако есть предположения, что при использовании в качестве исходного сырья целлюлозы, выход глюконовой кислоты будет ниже.

Таким образом, анализируя современное состояние исследований, можно констатировать, что задача прямой каталитической трансформации углеводов субстратов в альдоновые и альдаровые кислоты не решена удовлетворительным образом и остаётся интересной и актуальной как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения химической промышленности.

Цель данной работы – исследование процесса гидролитического окисления целлобиозы (4-(β-глюкозидо)-глюкозы) до глюконовой и глюкарновой кислот в присутствии Pt-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) – 3 % Pt/СПС MN270.

Экспериментальная часть

Катализатор 3 % Pt/СПС MN270 синтезировали следующим образом. Исходный образец СПС марки MN270 (Purolite®, Великобритания) пятикратно промывали дистиллированной водой, нагретой до температуры 40 °С, ацетоном и высушивали до постоянного веса при температуре 50 °С. Высушенный СПС измельчали посредством режущей вертикальной мельницы и с помощью анализатора ситового вибрационного АСВ-300 разделяли на фракции по размерам частиц. Для синтеза катализатора использовали фракцию СПС с размерами частиц 45 – 63 мкм. Высушенный полимер пропитывали по влажёмкости раствором расчётного количества гексахлороплатината (IV) водорода ($H_2[PtCl]_6$) в тетрагидрофуране (ТГФ). Образец высушивали при 70 °С, обрабатывали горячим (80 °С) раствором Na_2CO_3 , высушивали и отмывали дистиллированной водой. Отмытый катализатор высушивали при температуре 80 °С. Восстановление катализатора осуществляли газообразным водородом при атмосферном давлении и температуре 300 °С в течение 2 часов, охлаждали в атмосфере газообразного азота и хранили в герметичной таре.

Значения площади удельной поверхности и пористости, катализатора и исходного образца СПС, были определены методом низкотемпературной адсорбции азота посредством анализатора поверхности Beckman Coulter SA 3100 (Coulter Corporation, США). Текстульные характеристики образцов рассчитывались методом математической обработки изотерм адсорбции азота в соответствии с моделями Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), Лэнгмюра и де Бура – Липенса (t-метод).

Изображения ПЭМ были получены при ускоряющем напряжении 80 кВ на электронном микроскопе JEOL JEM1010. Для оценки размеров наночастиц использовалось программное обеспечение ImageJ.

Элементный анализ катализатора проводили на аналитическом рентгеновском спектрометре VRA-30 (Zeiss Jena, Германия).

Эксперименты по гидролитическому окислению целлобиозы (> 98 %, Roth, Германия) проводили в стальном реакторе высокого давления объемом 50 см³ (Parr Instrument, США) с контроллером PARR 4843 (рис. 1). В реактор загружали целлобиозу, катализатор и дистиллированную воду. После трёхкратной продувки реактора кислородом под давлением 5 бар, включали нагрев и перемешивание со скоростью ≈ 100 об./мин для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора кислородом. После достижения рабочей температуры обороты мешалки повышали до 600 об./мин для перевода реакции в кинетическую область. Этот момент служил началом отсчёта времени эксперимента.

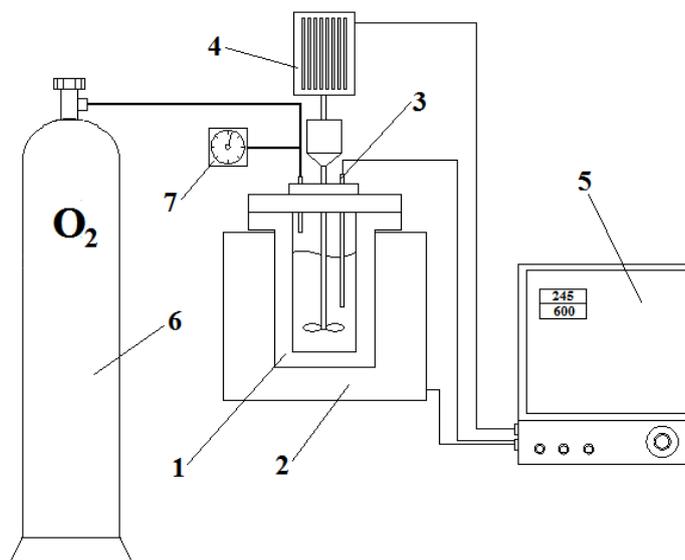


Рис. 1. Лабораторная установка для процесса гидролитического окисления целлобиозы: 1 – реактор; 2 – нагреватель; 3 – термопара; 4 – привод мешалки; 5 – контроллер; 6 – баллон с кислородом; 7 – манометр

По окончании эксперимента реактор быстро охлаждали, катализатор отделяли фильтрованием через бумажный фильтр, а катализат разбавляли до 50 см³ в мерной колбе. Анализ жидкой фазы катализата осуществляли методом капиллярного зонного электрофореза при следующих условиях: ведущий электролит водный раствор триптофана (5 мМ) и NaOH (50 мМ); температура анализа 20 °С; длина волны детектора 280 нм (косвенное детектирование); напряжение +20 кВ; внутренний диаметр капилляра 50 мкм; длина капилляра до детектора 50 см; ввод пробы гидродинамический 3 с при давлении 30 мбар.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены значения удельной поверхности использованных в работе образцов СПС и катализатора на его основе. Как видно из данных таблицы, образцы являются преимущественно мезопористыми с высокоразвитой внутренней поверхностью. Для 3 % Pt/СПС MN270 наблюдается уменьшение площади поверхности и удельного объема, как микропор, так и небольших мезопор, что свидетельствует о формировании в них нанокластеров платины.

Таблица 1

Результаты исследования исходного образца СПС и катализатора методом низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	БЭТ	Лэнгмюр	t-график	
	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_L, \text{ м}^2/\text{Г}$	$S_t, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V, \text{ см}^3/\text{Г}$
СПС MN270	1484	1616	731 ¹ ; 792 ² ; 1523 ³	0,36651
3 % Pt/СПС MN270	1015	1248	470 ¹ ; 650 ² ; 1120 ³	0,13728

¹⁾ – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; ²⁾ – удельная площадь поверхности микропор; ³⁾ – общая удельная площадь поверхности; S_L - удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график); V – объём микропор.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа, среднее содержание платины в катализаторе составило 2,91 %, что практически соответствует расчётному теоретическому значению и говорит об оптимальной методике синтеза катализатора.

В ходе исследования катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены фотографии металлических кластеров (рис. 2а). Гистограмма распределения частиц по размерам представлена на рисунке 2б. Средний размер кластеров платины составил 2,8 нм. По результатам исследования, можно сделать вывод, что наночастицы платины равномерно распределены в объеме гранул, а металлическая корка на поверхности полимера отсутствует.

В ходе работы было исследовано влияние температуры процесса гидролитического окисления целлобиозы на степень конверсии субстрата и выход продуктов реакции. Эксперименты проводились в температурном диапазоне от 110 до 150 °С. На рис. 3 представлены электрофореграммы анализа жидкой фазы катализаторов, полученных при разных температурах. Исходя из полученных результатов качественного и количественного характера, была предложена схема реакции конверсии целлобиозы в глюконовую и глюкаровую кислоты в данных условиях в присутствии катализатора 3 % Pt/СПС MN270 (рис. 4)

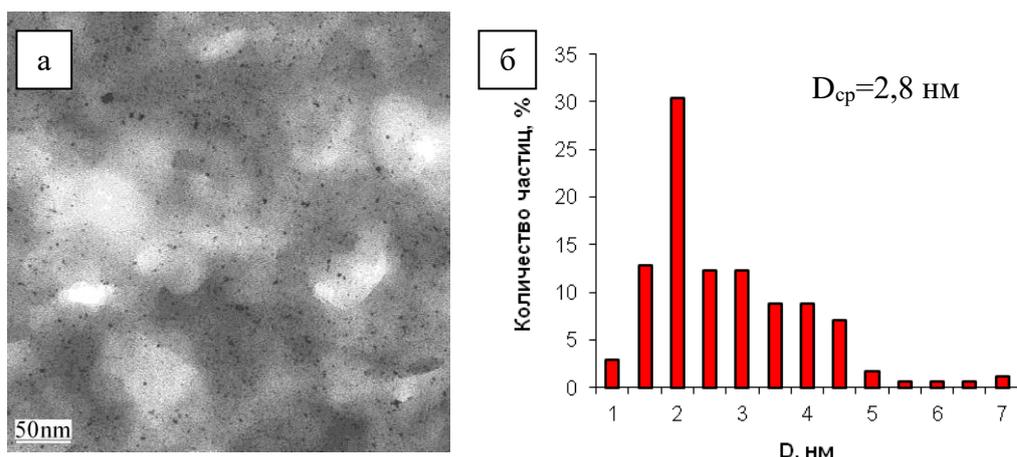


Рис. 2. ПЭМ фотография образца 3 % Pt/СПС MN270 (а); гистограмма распределения размеров нанокластеров платины (б)

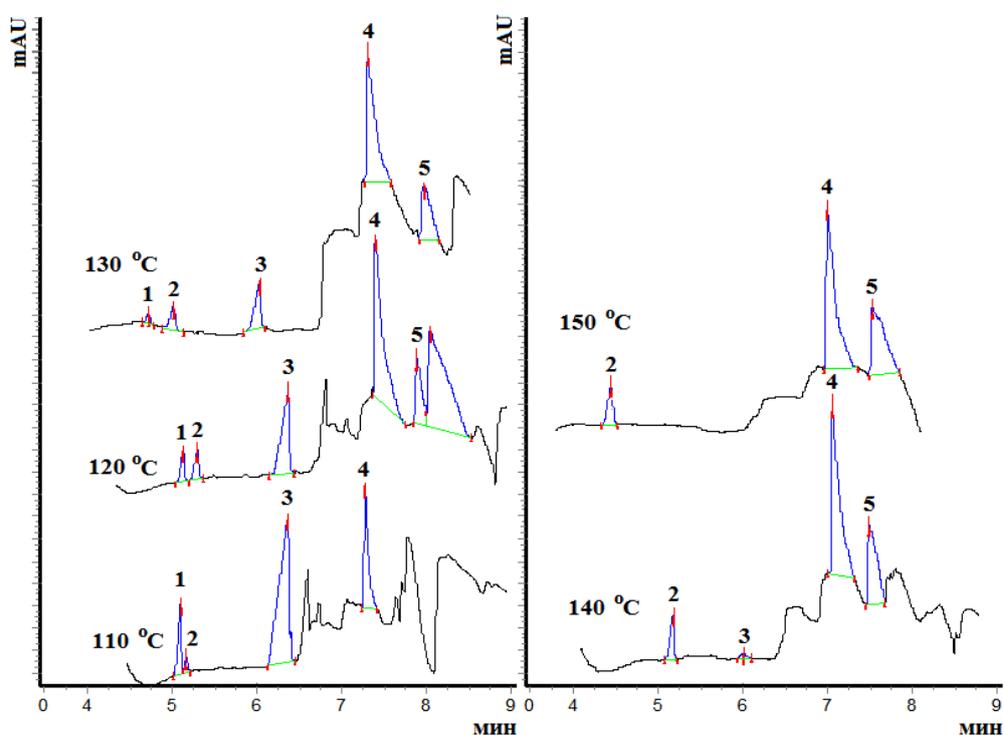


Рис. 3. Электрофореграммы анализа жидкой фазы катализата, полученного при разных температурах эксперимента: 1 – целлобиоза; 2 – глюкоза; 3 – целлобионовая кислота; 4 – глюконовая кислота; 5 – глюкаровая кислота (целлобиоза 0,5 г; 3 % Pt/СПС MN270 0,1 г; H₂O 20 мл; O₂ 5 бар; 3 ч)

Согласно полученным данным, при температуре реакции 110 °С в реакционной массе происходит накопление в основном целлобионовой кислоты (выход до 65 %, см. рис. 5), гидролиз которой, как и исходной целлобиозы, протекает медленно. Конверсия

целлобиозы при этом достаточно высока и составляет 87 %, а выход глюконовой кислоты не превышает 3,5 %.

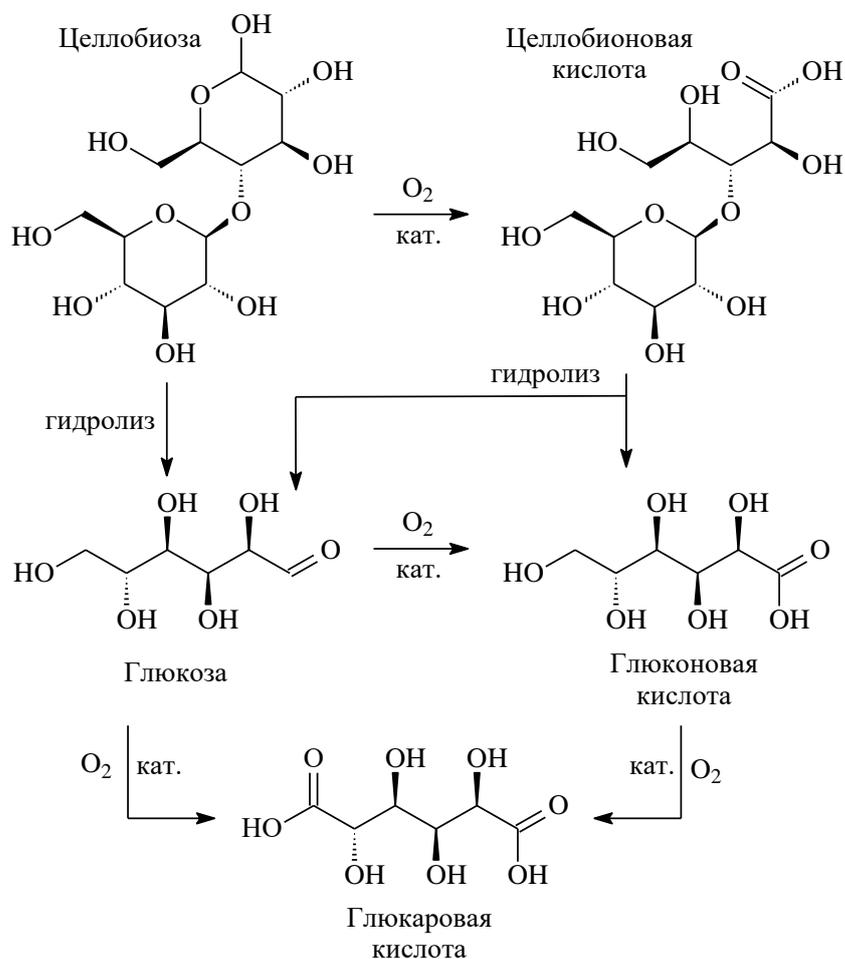


Рис. 4. Предполагаемая схема конверсии целлобиозы в глюконовую и глюкартовую кислоты в присутствии катализатора 3 % Pt/СПС MN270

С ростом температуры скорость гидролиза β -гликозидной связи в молекулах целлобиозы и целлобионовой кислоты увеличивается, и при 130 °С конверсия целлобиозы достигает 100 %, а выход целлобионовой кислоты уменьшается до 13 %. При 140 °С целлобионовая кислота присутствует в катализате уже в следовых количествах (рис. 3). Ускорение гидролиза приводит к накоплению в реакционной массе глюкозы (до 6 %). Причём при температурах 130 – 150 °С наличие глюкозы обусловлено исключительно распадом целлобионовой кислоты. Характерно, что заметное увеличение выходов глюконовой (с 8,7 % до 12 %) и, особенно, глюкартовой (с 8,7 % до 24 %) кислот наблюдается именно в промежутке 130 – 140 °С, когда при

ускорившемся распаде целлобионовой кислоты образуется дополнительное количество глюконовой кислоты, быстро окисляющейся при высокой температуре до глюкаровой.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к образованию растворов бурой окраски с характерным запахом, свидетельствующими о наличии в катализате продуктов карамелизации глюкозы, что, в свою очередь, говорит о лимитирующем характере реакции окисления глюкозы в данных условиях. В этой связи, в дальнейших экспериментах была произведена оптимизация соотношения субстрат/катализатор для снижения нагрузки каталитическую систему. Оптимальное весовое соотношение целлобиоза/3 % Pt/СПС MN270 составило 4/1. При данных значениях образующиеся растворы были прозрачны, а запах, характерный для продуктов термодеструкции глюкозы, отсутствовал.

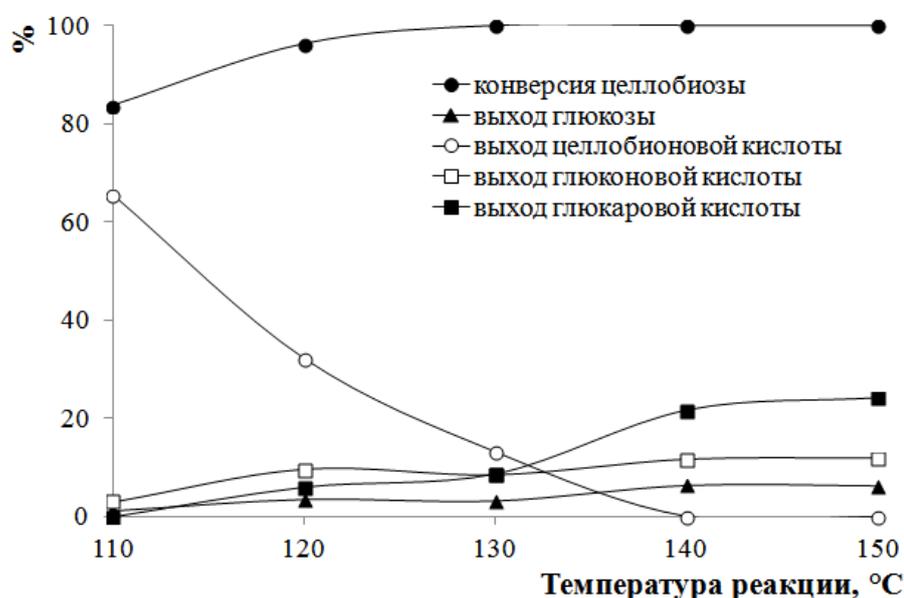


Рис. 5. Зависимость конверсии целлобиозы и выходов основных продуктов от температуры реакции (целлобиоза 0,5 г; 3 % Pt/СПС MN270 0,1 г; H₂O 20 мл; O₂ 5 бар; 3 ч)

В ходе исследования также была оптимизирована продолжительность процесса. Было показано (рис. 6), что максимальный выход глюконовой кислоты составляет 21,6 % при времени реакции 1 ч. В тоже время, если целевым продуктом является глюкаровая кислота, то оптимальная продолжительность реакции – 2 ч. Выход кислоты при этом достигает 63,4 %.

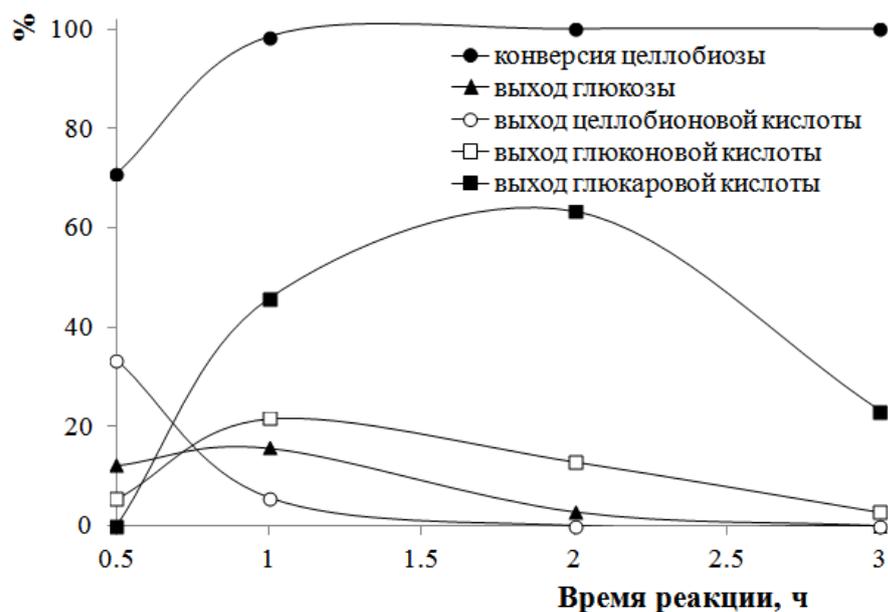


Рис. 6. Зависимость конверсии целлобиозы и выходов основных продуктов от времени реакции (целлобиоза 0,2 г; 3 % Pt/СПС MN270 0,05 г; H₂O 20 мл; O₂ 5 бар; t 145 °C)

Синтезированный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях процесса и был использован, минимум, в трёх последовательных циклах использования, без заметной потери активности.

Таким образом, в ходе работы была показана перспективность использования Pt-содержащих каталитических систем на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола в процессе гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот. При температуре 145 °C, давлении O₂ 5 бар, весовом соотношении субстрат/катализатор 4/1 выход глюконовой и глюкаровой кислот достигает 21,6 и 63,4 %, соответственно.

Полученные результаты в перспективе могут быть использованы для создания технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко использующиеся в химическом синтезе, пищевой, фармацевтической и других областях промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00490) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 20-08-00079, 18-29-06004).

Список литературы

1. Ramachandran S., Fontanille P., Pandey A., Larroche C. // Food Technol. Biotechnol. 2006. V. 44(2). p. 185-195.
2. Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S., Marceau E., Kustov L., Tkachenko O., Bykov A., Matveeva V., Sulman M., Lakina N. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. V. 278. p. 112-119.
3. De Wilt H.G.J. // Ind.Eng. Prod. Res. Dev. 1972. V. 11. p. 370-378.
4. Tan X., Deng W., Liu M., Zhang Q., Wang Y. // Chem. Commun. 2009. V. 45. p. 7179-7181.
5. Roukas T. // J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 2005. V. 25. p. 298-304.
6. Anastassiadis S., Aivasidis A., Wandrey C., Rehm H.J. // Biotechnol. Bioeng. 2005. VI. 91. p. 494-501.
7. Zhang H., Li N., Pan X., Wu S., Xie J. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. p. 4066-4072.
8. URL: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/24/2082896/0/en/Glucaric-Acid-Market-To-Reach-USD-1-46-Billion-By-2027-Reports-and-Data.html> (дата обращения: 18.03.2021)
9. Walaszek Z., Szemraj J., Hanausek M., Adams A. K., Sherman U. // Nutr. Res. 1996. V. 16. p. 673-681.
10. Singh J., Gupta K.P. // J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol. 2007. V. 26. p. 63-73.
11. Werpy T., Petersen G. // U.S. Department of Energy. Washington. DC. 2004.
12. Kiely D.E., Chen L., Lin T.H. // Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1994. V. 575. p. 149-158.
13. Zhang H., Li N., Pan X. Wu S., Xie J. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. p. 4066-4072.
14. Liu F., Xue Z., Zhao X., Mou H., He J., Mu T. // Chem. Commun., Chem. Commun. 2018. V. 54. p. 6140-6143.

Об авторах:

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: ovman@yandex.ru

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: kislitza@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

АНТОНОВ Евгений Владимирович – магистрант 2 курса кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: evgen.antonov.2017@mail.ru

РАТКЕВИЧ Екатерина Алексеевна – аспирант кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: soloha26@yandex.ru

HYDROLYTIC OXIDATION OF CELLOBIOSE IN THE PRESENCE OF A Pt-CONTAINING POLYMERIC CATALYST

**O.V. Manaenkov, O.V. Kislitza, V.G. Matveeva,
E.V. Antonov, E.A. Ratkevich**

Tver State Technical University, Tver

This work presents the results of a study of the process of hydrolytic oxidation of cellobiose (4- (β -glycoside) -glucose) in the presence of a heterogeneous Pt-containing catalyst based on a mesoporous matrix of hypercrosslinked polystyrene (HPS). Studies of the processes of hydrolytic oxidation of disaccharides are the first step towards the development of technologies for the direct conversion of plant polysaccharides, primarily cellulose, into aldonic and aldaric acids, which are widely used in chemical synthesis and various industries.

Keywords: cellobiose, oxidation, gluconic acid, glucaric acid, heterogeneous catalysis, hypercrosslinked polystyrene.