

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.458.222.342:66.094.3-926.21

DOI 10.26456/vtchem2023.1.1

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛОБИОЗЫ ДО ГЛЮКАРОВОЙ КИСЛОТЫ

О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Ю.Ю. Косивцов

ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», г.Тверь

В работе приводятся результаты кинетического исследования процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой кислоты в присутствии гетерогенного Pt-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола – 3 % Pt/СПС MN270. При оптимальных условиях реакции (температуре 145 °С, давлении O₂ 5 бар, времени реакции 2 ч и массовом соотношении субстрат/катализатор 4/1) выход глюконовой кислоты 63,4 %. На основании полученных экспериментальных данных была предложена математическая модель процесса, являющаяся формальным описанием кинетики гидролитического окисления целлобиозы, а также произведена оценка её параметров.

Ключевые слова: целлобиоза, глюконовая кислота, платина, гидролитическое окисление.

Глюконовая кислота – продукт глубокого окисления глюкозы (рис. 1).

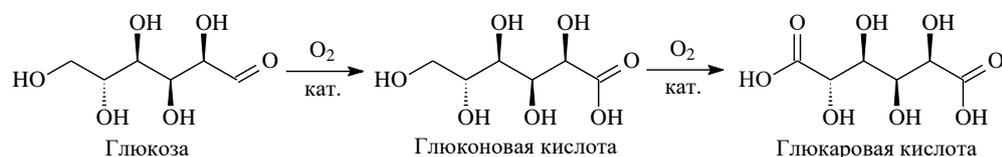


Рис. 1. Окисление глюкозы до глюконовой кислоты

Глюконовая кислота является важным «соединением-платформой» с широкими перспективами использования в различных областях промышленности. В 2004 году Министерство энергетики США внесло глюконовую кислоту в список веществ, обладающих наивысшей добавленной стоимостью, которые могут быть получены из биомассы и использованы в химическом синтезе [1]. В частности, она может быть использована при производстве промышленных моющих средств в качестве хелатирующего агента как альтернатива фосфатам [2], полимеров [3, 4], гидроксированного нейлона [5]. Согласно данным отраслевого отчёта портала The Brainy Insights, в 2022 году мировой рынок глюконовой кислоты оценивался в 961,44 млн. долларов США, а

при ежегодном росте в среднем на 8,94 % к 2030 году он достигнет показателя в 1907,30 млн. долларов США [6].

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 [7]. Другой вариант синтеза глюконовой кислоты – это окисление с использованием гетерогенных катализаторов. Реакция проходит в две стадии через образование глюконовой кислоты. Литературные данные показывают, что весьма активны в данном процессе Pt- и Au-содержащие катализаторы [8–10]. Многообещающие результаты были получены посредством электрокаталитического окисления глюкозы, при котором исключается использование кислорода под высоким давлением или других опасных окислителей, а также появляется возможность контроля селективности процесса посредством настройки электродного потенциала [11–13].

Общим недостатком перечисленных методов получения глюконовой и глюконовой кислот является использование в качестве исходного сырья моно- и дисахаридов, которые могут иметь пищевую ценность. С этой точки зрения, идеальным сырьём для синтеза альдоновых и альдаровых кислот является растительная биомасса [14]. Например, в работе [15] был проведён технико-экономический анализ процесса производства чистой глюконовой кислоты из кукурузной соломы посредством двух способов: гомогенным окислением глюкозы азотной кислотой и окислением глюкозы воздухом в присутствии гетерогенных катализаторов. Исследование показало, что оба варианта могут быть экономически целесообразными для промышленного применения – себестоимость 1 кг продукта составляет 2,91 долл. США и 2,53 долл. США для гомогенного и гетерогенного окисления, соответственно. Однако процесс с использованием гетерогенных катализаторов оказывает на 22 % меньшее воздействие на окружающую среду, причём основной проблемой является подбор стабильного катализатора, характеризующегося также высоким выходом глюконовой кислоты.

Для повышения эффективности процесса синтеза глюконовой кислоты из растительной биомассы необходимо более глубокое понимание реакций, лежащих в его основе. Целью данной работы является кинетическое исследование процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой кислоты в присутствии гетерогенного Pt-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола – 3 % Pt/СПС MN270.

Экспериментальная часть

Катализатор 3 % Pt/СПС MN270 синтезировали в соответствии с методикой, приведённой в работе [16]. Эксперименты по гидролитическому окислению целлобиозы (> 98 %, Roth, Германия) проводили в стальном реакторе высокого давления объемом 50 см³ (Parr Instrument, США) с контроллером PARR 4843. 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.

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 процессе оптимизации условий реакции гидролитического окисления целлобиозы были проанализированы полученные результаты качественного и количественного характера. В частности, на основе данных температурного исследования и полученных электрофореграмм (рис. 2), была предложена схема реакции конверсии целлобиозы в глюконовую и глюкартовую кислоты в присутствии 3 % Pt/СПС MN270 (рис. 3).

В работе Armstrong et al. [17] показано, что окисление D-глюкозы на платиновых катализаторах до глюконовой и глюкартовой кислот протекает с образованием различных лактонов, не определяемых хроматографическими методами. Очевидно, что в нашем исследовании пики глюконовой и глюкартовой кислот на электрофореграмме соответствуют смесям этих кислот и их лактонов, что было нами подтверждено экспериментально, в частности, в отношении глюконовой кислоты и её лактона: в модельной смеси оба вещества проявлялись на электрофореграмме одним пиком.

Согласно полученным данным, при температуре реакции 110 °С в реакционной массе происходит накопление в основном целлобионовой

кислоты (выход до 65 %), которая далее, как и исходная целлобиоза, подвергается гидролизу, но с образованием молекул глюкозы и глюконовой кислоты.

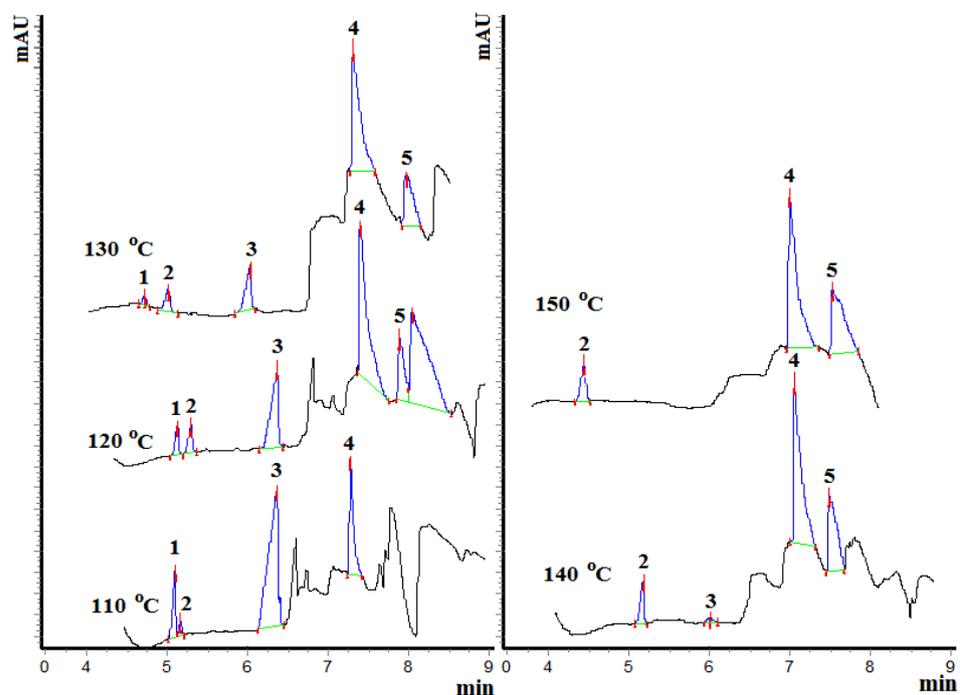


Рис. 2. Электрофореграммы анализа катализата, полученного при разных температурах реакции: 1 – целлобиоза; 2 – глюкоза; 3 – целлобионовая кислота; 4 – глюконовая кислота; 5 – глюконовая кислота (целлобиоза 0,5 г; 3 % Pt/HPS MN270 0,1 г; H₂O 20 мл; O₂ 5 бар, 3 ч)

Конверсия целлобиозы при этом достаточно высока и составляет около 80 %, а выход глюконовой кислоты не превышает 3,5 %. Глюконовая кислота при таких условиях определяется в следовых количествах. С ростом температуры скорость гидролиза целлобиозы и целлобионовой кислоты увеличивается, и при 130 °C конверсия целлобиозы достигает 100 %, а выход целлобионовой кислоты уменьшается до 13 %. При 140 °C целлобионовая кислота присутствует в катализате уже в следовых количествах. Ускорение гидролиза приводит к накоплению в реакционной массе глюкозы (до 6 %). Характерно, что заметное увеличение выходов глюконовой (с 8,7 % до 12 %) и, особенно, глюконовой (с 8,7 % до 24 %) кислот наблюдается именно в промежутке 130-140 °C, когда при ускорившемся распаде целлобионовой кислоты образуется дополнительное количество глюконовой кислоты, быстро окисляющейся при высокой температуре до глюконовой.

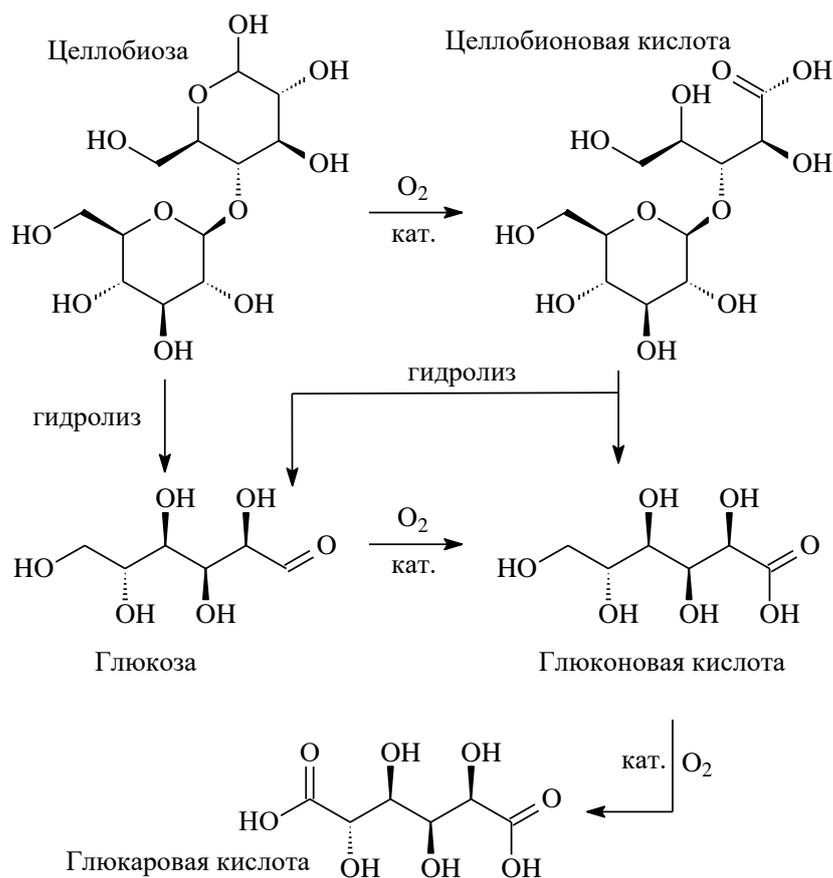


Рис. 3. Предполагаемая схема превращения целлобиозы в глюкартовую кислоту в присутствии катализатора 3 % Pt/СПС MN270

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

Данные, полученные в ходе исследования, были использованы для математического моделирования, суть которого последовательно описана в нашей предыдущей работе [18]. В результате была построена формальная кинетическая модель процесса гидролитического окисления целлобиозы на поверхности катализатора 3 % Pt/СПС MN270. Для выбора адекватной кинетической модели, соответствующей

экспериментальным данным, были проанализированы различные реакционные пути и предложена следующая схема реакций (рис. 4).

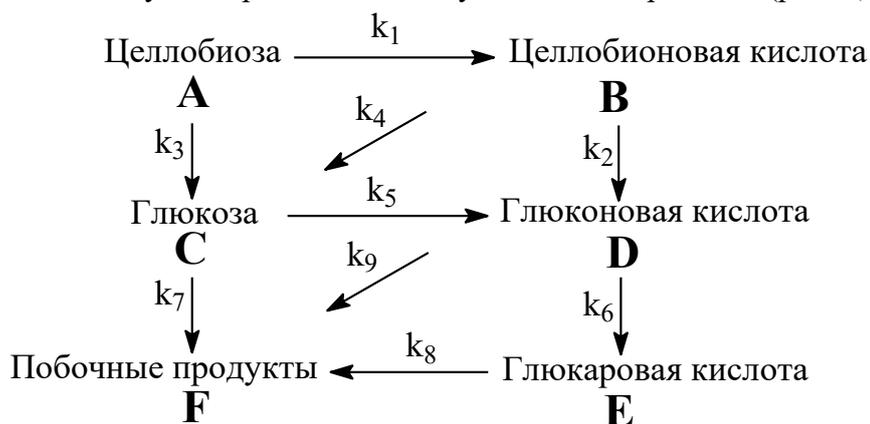


Рис. 4. Схема реакции гидролитического окисления целлобиозы в присутствии катализатора 3 % Pt/СПС MN270, полученная в ходе математического моделирования процесса

Для кинетического моделирования нами был использован приведённый временной параметр $\theta = \tau/q$, где τ - время реакции; q - нагрузка на катализатор ($q = C_0/C_{\text{кат}}$, где C_0 - концентрация субстрата, $C_{\text{кат}}$ - концентрация катализатора). Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор (q), был осуществлен переход к численной концентрации целлобиозы и продуктов её гидролитического окисления в соответствии с формулой $X_i = C_i/C_0$, где C_i – текущая концентрация продукта, моль/л; C_0 – текущая концентрация целлобиозы, моль/л. Экспериментальные данные были приведены к координатам $X \sim \theta$. Таким образом, математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям X_i можно представить в виде системы дифференциальных уравнений вида:

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_3[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_2[B] - k_4[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_3[A] + k_4[B] - k_5[C] - k_7[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_2[B] + k_5[C] - k_6[D] - k_9[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_6[D] - k_8[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_7[C] + k_8[E] + k_9[D],$$

где $(dX_i/d\theta)$ - скорость реакции при исходной концентрации целлобиозы $C_0 = 1$ моль/л и концентрации катализатора $C_{\text{кат}} = 1$ моль/л.

Таким образом, в результате исследования было получено формальное описание процесса гидролитического окисления целлобиозы на катализаторе 3 % Pt/СПС MN270, предполагающее отсутствие адсорбционных или координационных взаимодействий между молекулами субстрата или продукта с поверхностью катализатора.

Выводы

В результате проведённого исследования получено формальное описание кинетики процесса гидролитического окисления целлобиозы в присутствии гетерогенного Pt-содержащего катализатора при оптимальных условиях, отвечающих максимальному выходу глюконовой кислоты (63,4 %): при температуре 145 °С, давлении O₂ 5 бар, массовом соотношении субстрат/катализатор 4/1, времени реакции 2 ч. Предложена математическая модель реакции, произведена оценка её параметров.

Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для совершенствования технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь целлюлозы, в глюконовую и глюконовую кислоты, которые широко применяются в различных отраслях промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-79-10096).

Список литературы

1. Werpy T., Petersen G., Aden A., Bozell J., Holladay J., White J., Manheim A., Eliot D., Lasure L. // *Off. Sci. Tech. Inf.* 2004, 69 p.
2. Grand view Research, Glucaric Acid Market Size, Share & Trends Analysis By Product (Pure Glucaric Acid, D-Glucaric Acid-1,4-lactone), By Application (Food Ingredients, Detergents, Corrosion Inhibitors), & Segment Forecasts, 2017 - 2025: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/glucaric-acid-market>. (Дата обращения: 10.02.2023).
3. Wu Y., Enomoto-Rogers Y., Masaki H., Iwata T. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016. V. 4(7). P. 3812-3819.
4. Mehtiö T., Toivari M., Wiebe M.G., Harlin A., Penttilä M., Koivula A. // *Crit. Rev. Biotechnol.* 2016. V. 36(5). P. 904-916.
5. Kiely D.E., Chen L., Lin T.H. // *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 1994. V. 575. P. 149-158.
6. Glucaric Acid Market Size by Product (Calcium D-glucarate, D-glucaric Acid-1,4-lactone, Pure Glucaric Acid, Potassium Sodium D-glucarate, Others), Application (Detergents, De-icing Applications, Food Ingredients, Corrosion Inhibitors, Others), Regions, Global Industry Analysis, Share, Growth, Trends, and Forecast 2022 to 2030. <https://www.thebrainyinsights.com/report/glucaric-acid-market-13097>. (Дата обращения: 10.02.2023).

7. Smith T.N., Hash K., Davey C.-L., Mills H., Williams H., Kiely D.E. // *Carbohydr. Res.* 2012. V. 350. P. 6-13.
8. Comotti M., Pina C.D., Rossi M. // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2006. V. 251. P. 89-92.
9. Jin X., Zhao M., Shen J., Yan W., He L., Thapa P.S., Ren S., Subramaniam B., Chaudhari R.V. // *J. Catal.* 2015. V. 330. P. 323-329.
10. Boussie T.R., Dias E.L., Fresco Z.M., Murphy V.J. // *US8501989B2.* 2013.
11. Moggia G., Schalck J., Daems N., Breugelmans T. // *Electrochimica Acta.* 2021. V. 374. P. 137852.
12. Liu W., Xu Z., Zhao D., Pan X., Li H., Hu X., Fan Z., Wang W., Zhao G., Jin S., Huber G.W., Yu H. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 265.
13. Moggia G., Kenis T., Daems N., Breugelmans T. // *ChemElectroChem.* 2020. V. 7(1). P. 86-95.
14. Sakuta, R., Nakamura, N. // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. P. 3660.
15. Thaore V.B., Armstrong R.D., Hutchings G.J., Knight D.W., Chadwick D., Shah N. // *Chemical Engineering Research and Design.* 2020. V. 153. P. 337-349.
16. Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Антонов Е.В., Раткевич Е.А. // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия.* 2021. вып. 1(43). С. 7-17.
17. Armstrong R.D., Hirayama J., Knight D.W., Hutchings G.J. // *ACS Catal.* 2019. V. 9(1). P. 325-335.
18. Manaenkov O., Kosivtsov Y., Sapunov V., Kislitsa O., Sulman M., Bykov A., Sidorov A., Matveeva V. // *Reactions.* 2022. V. 3. P. 1-11.

Об авторах:

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: ovman@yandex.ru.

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: kislitza@yandex.ru.

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: kosivtsov@science.tver.ru.

**KINETICS OF THE PROCESS OF HYDROLYTIC OXIDATION
OF CELLOBIOSE TO GLUCARIC ACID**

O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, Yu.Yu. Kosivtsov

Tver state technical university, Tver

The paper presents the results of a kinetic study of the process of hydrolytic oxidation of cellobiose to glucaric acid in the presence of a heterogeneous Pt-containing catalyst based on hypercrosslinked polystyrene – 3 % Pt/HPS MN270. Under optimal reaction conditions (temperature 145 °C, O₂ pressure 5 bar, reaction time 2 h, and substrate/catalyst weight ratio 4/1), the yield of glucaric acid is 63.4%. Based on the experimental data obtained, a mathematical model of the process was proposed, which is a formal description of the kinetics of the hydrolytic oxidation of cellobiose, and its parameters were estimated.

Keywords: *cellobiose, glucaric acid, platinum, hydrolytic oxidation.*

Дата поступления в редакцию: 10.01.2023.
Дата принятия в печать: 21.02.2023.