

Конверсія фруктози в метиллактат на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі в проточному режимі

С.В. Прудіус, Н.Л. Гес, А.М. Милін, В.В. Брей

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, Україна, 03164
svitprud@gmail.com

В останні роки увагу багатьох дослідників направлено на розробку каталітичних методів переробки цукрів, що походять з біомаси, в алкіллактати, які широко використовують як нетоксичні розчинники та вихідні речовини для одержання мономерного лактиду. В даній роботі досліджено трансформацію фруктози в метиллактат на Sn-вмісному каталізаторі в проточному режимі, що може становити практичний інтерес. Нанесений Sn-вмісний каталізатор було одержано простим способом просочення гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Каталітичні експерименти здійснювали в проточному реакторі за температур 160-190 °С та тиску 3.0 МПа. Як реакційну суміш використовували 1.6-9.5 мас. % розчини фруктози в 80 % водному розчині метанолу. Встановлено, що додавання до початкового розчину фруктози в метанолі 0.03 мас.% карбонату калію приводить до збільшення селективності за метиллактатом на 15 % при 100 % конверсії фруктози. Продукти цільової реакції $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{CH}_3\text{OH} = 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ аналізували за допомогою методу ^{13}C ЯМР спектроскопії. Знайдено наступні умови проведення процесу для одержання 65 моль % виходу метиллактату при 100 % конверсії фруктози: застосування 4.8 мас.% розчину фруктози в 80% метанолі, 180 °С, 3.0 МПа та навантаження на каталізатор 1.5 ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$ при часі контакту 11 хв. При цьому продуктивність каталізатора становить 2.0 ммоль $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$. Побічними продуктами реакції є ацеталь дигідроксиацетону (20 %) та 5-гідроксиметилфурфурол (10 %). Слід відмітити, що в результаті конверсії D-фруктози на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі можна одержати рацемічну суміш L- та D-метиллактатів. Встановлено, що $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатор стабільно працює протягом 6 год при збереженні конверсія фруктози на рівні 100 % та селективності за метиллактатом у 55-70 %. Після регенерації каталізатор повністю відновлював свою активність.

Ключові слова: метиллактат, конверсія фруктози, олововмісний каталізатор

Вступ

Естери молочної кислоти, переважно етил - та бутіл лактати, зараз широко використовують як нетоксичні розчинники замість хлорованих вуглеводнів, а також в синтезі пестицидів та інших біоактивних добавок [1]. В промисловості ці естери одержують через естерифікацію молочної кислоти відповідним спиртом [2, 3]. Метиллактат (ML) становить інтерес як вихідна речовина, замість молочної кислоти, для одержання мономерного лактиду [4, 5]. В останні роки прискорились дослідження щодо каталітичної конверсії поновлювальних карбогідратів, і навіть лігноцелюлозної біомаси, у алкіллактати [6-12]. Як гетерогенні каталізатори зазвичай використовують олововмісні цеоліти, наприклад, Sn-beta (вихід ML 43-44 % при 160 °С,

20 год) [7], K-PT-Sn-beta (вихід ML 44 % при 170 °С, 16 год) [8], Sn-beta-H (вихід ML 72 % при 160 °С, 20 год) [9], Zr-SBA-15 (вихід етиллактату 32 % при 270 °С, 5 год) [10]. У всіх цих роботах експерименти проводили в стаціонарних умовах з використанням сильно розбавлених розчинів з концентрацією вуглеводів у 1-3 мас. %. В роботі [11] показана можливість одержання етиллактату з високим 50 % виходом з концентрованих 13 % розчинів фруктози в етанолі на $20\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $10\text{SnO}_2\text{-}5\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторах при 160 °С в стаціонарному режимі – автоклав з перемішуванням. В роботах [12, 13] експерименти по конверсії моносахаридів проводили в проточному режимі з ви

користанням реактора з нерухомим шаром каталізатора, що є більш прийнятним для промисловості.

В даному повідомленні представлено результати щодо конверсії метанольних розчинів фруктози у метиллактат на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі в проточному режимі.

Експериментальна частина

Sn -вмісний каталізатор було одержано методом просочення гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (марки АОА, Україна) водним розчином $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з наступною термообробкою при 550°C 2 години. Для просочування застосовували фракцію 0.5-2.0 мм попередньо висушених при 250°C гранул носія. Після прожарювання вміст діоксиду олова в зразку $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ складав 20 мас. %.

Каталітичний експеримент здійснювали в проточному реакторі з нержавіючої сталі діаметром 8 мм з нерухомим шаром каталізатора масою 1,7 г (3 см^3) за температур 160–190 $^\circ\text{C}$ та тиску 3.0 МПа. Як реакційну суміш використовували 1.6–9.5 % розчини *D*-фруктози (ч) в 80 % водному розчині метанолу з додаванням 0.03 мас. % K_2CO_3 . Реакційні суміші для контакту з шаром розігрітого каталізатора ($\tau = 11\text{--}33$ хв) подавали за допомогою насосу Waters-590 з однаковою об'ємною швидкістю подачі рідкої реакційної суміші у $\text{LHSV} = 5.6\text{ год}^{-1}$, що відповідало навантаженню на каталізатор у 0.5–3.0 ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$ в залежності від концентрації фруктози у метанолі.

Продукти реакції ідентифікували за ^{13}C ЯМР-спектрами, зареєстрованими на спектрометрі "Bruker Avance-400", з використанням бази даних органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Конверсію фруктози (%) та селективність за продуктами (моль %) розраховували з ^{13}C ЯМР спектрів по відповідним відношенням площин сигналів, наприклад, фруктози при 104 м.ч., метиллактату при 66.9 м.ч., 5-гідроксиметилфурфуролу (5-ГМФ) при 57.2 м.ч., повний ацеталь дигідроксиацетону при 105.3 м.ч. Попередньо реєстрували калібрувальні ^{13}C ЯМР спектри сумішей метиллактат : 5-ГМФ : метанол з заданими мольними співвідношеннями компонентів у 0.5:1:10; 1:1:10 та 1:2:10.

Результати досліджень та їх обговорення

Раніше нами [11] було знайдено, що при конверсії концентрованого 13% розчину фруктози в 98 % етанолі в автоклаві, найвищий вихід етиллактату у 50 % забезпечує $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатор (160 $^\circ\text{C}$, 3 години). При цьому додавання 0.03 мас.% карбонату калію до розчину фруктози в етанолі підвищує конверсію фруктози до 100 %, а селективність за етиллактатом зростає на 10 % [11]. Тому подальші дослідження цільової реакції $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{CH}_3\text{OH} = 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ в проточно-

му режимі було проведено на цьому каталізаторі з до-

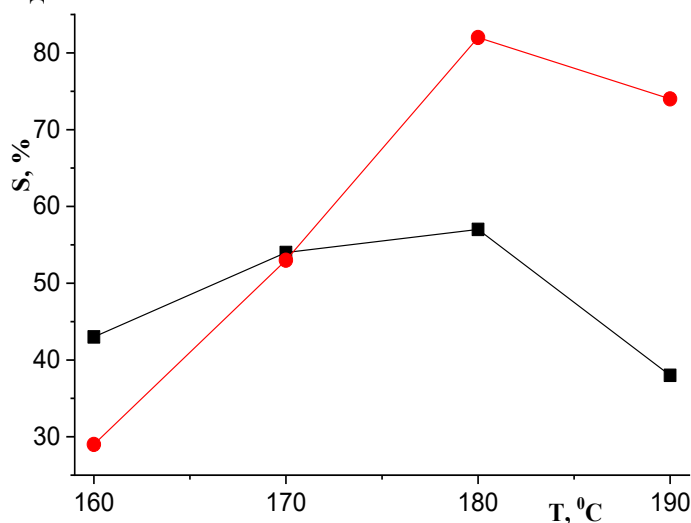


Рис. 1. Селективність утворення метиллактату від температури на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі (8 % метанольний розчин фруктози,

- - 1.0 ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$, $\tau = 33$ хв,
- - 1.5 ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$, $\tau = 24$ хв).

ванням до розчину фруктози карбонату калію. Як показав експеримент, додавання до початкового 8 % розчину фруктози в метанолі 0.03 мас. % K_2CO_3 також приводить до збільшення селективності за метиллактатом з 40 до 57 % при 100 % конверсії фруктози. При цьому кількість побічного 5-ГМФ зменшується на 5 % (з 15 до 10 %) за однакових умов проведення реакції, а саме при навантаженні на каталізатор у 1.0 ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$, 180 $^\circ\text{C}$, 3.0 МПа.

На рис. 1 представлено значення селективності (S) утворення метиллактату з 8 % метанольних розчинів фруктози на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі за різних температур та при двох навантаженнях на каталізатор у 1.0 та 1.5 ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$. Селективність утворення цільового продукту є максимальною при 180 $^\circ\text{C}$ і становить 82 % при навантаженні на каталізатор 1.5 ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$ та часі контакту 24 хв. Слід зазначити, що за цих умов конверсія фруктози становить 100 %.

Добре відомо, що основною проблемою роботи з каталітичних перетворень розчинів фруктози чи глюкози за підвищених температур 130–200 $^\circ\text{C}$ є утворення полімерних сполук складної структури та змінного складу (humic compounds [9, 11, 13, 14]), внаслідок чого одержана суміш продуктів має коричневе забарвлення.

Утворення цих сполук обумовлює також досить швидко дезактивацію каталізаторів. Очевидно, що зниження часу контакту реакційної суміші з каталізатором буде зменшувати кількість цих побічних продуктів. Тому, спираючись на наш досвід в гідрогенолізі розчинів глюкози та фруктози до C3-C2 поліолів [15],

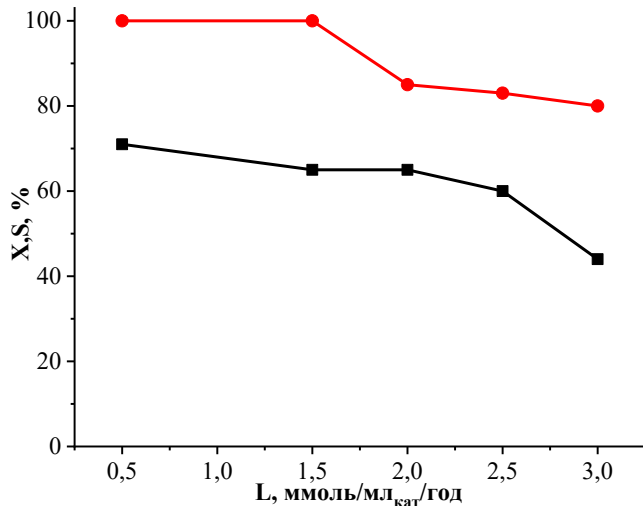


Рис. 2. Конверсія (●) фруктози та селективність (■) за метиллактатом залежно від навантаження (L) на SnO₂/Al₂O₃ каталізатор (180 °C, 3.0 МПа, τ = 11 хв).

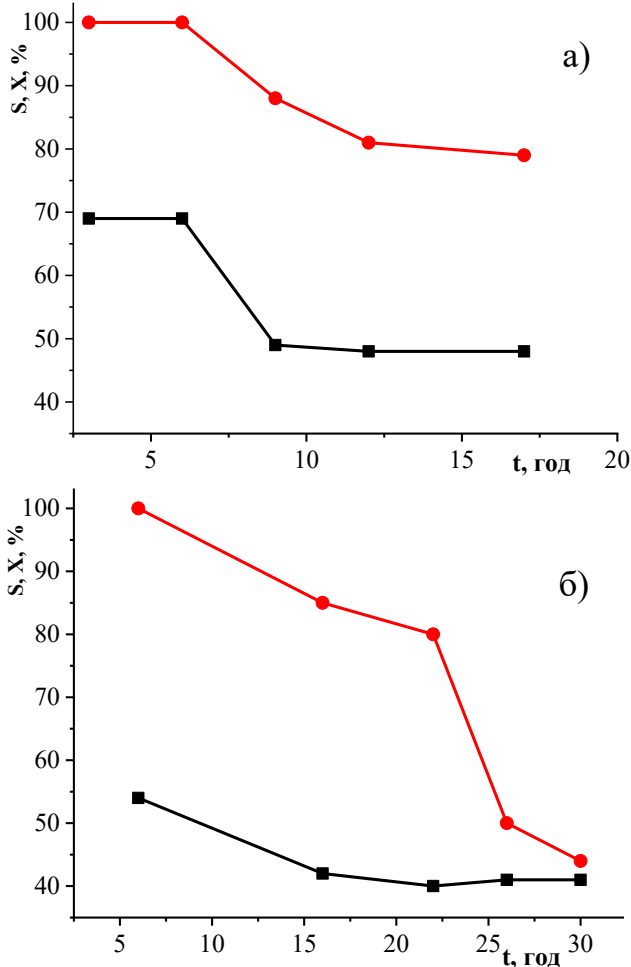


Рис. 3. Залежність конверсії (●) фруктози та селективності (■) за метиллактатом від часу роботи каталізатора з використанням: а) 4.8 % розчину фруктози (1.5 ммоль C₆H₁₂O₆/мл_{кат}/год, τ = 11 хв) та б) 8.0 % розчину фруктози (1.0 ммоль C₆H₁₂O₆/мл_{кат}/год, τ = 33 хв) при 180 °C, 3.0 МПа.

ми проводили дослідження по впливу навантаження на каталізатор на селективність утворення метиллактату при часі контакту 11 хв. Для цього готували розчини фруктози з концентраціями у 1.6, 4.8, 6.4, 8.0, 9.5 мас. % в метанолі, щоб забезпечити необхідне значення навантаження на каталізатор у 0.5, 1.5, 2.0, 2.5 та 3.0 ммоль C₆H₁₂O₆/мл_{кат}/год відповідно. Як видно з рис. 2, при збільшенні навантаження на каталізатор від 0.5 до 3 ммоль C₆H₁₂O₆/мл_{кат}/год та однаковому часі контакту 11 хв, конверсія фруктози спадає зі 100 до 80 %, а селективність за метиллактатом знижується з 70 до 44 %. Таким чином, для забезпечення повної конверсії фруктози, що становить інтерес для практики, було знайдено наступні умови проведення процесу: 180 °C, 3.0 МПа і 4.8 % метанольний розчин фруктози з навантаженням на каталізатор у 1.5 ммоль C₆H₁₂O₆/мл_{кат}/год. При цьому продуктивність каталізатора становить 2.0 ммоль ML/мл_{кат}/год. Побічними продуктами в цих умовах є ацеталь дигідроксиацетону (~20 %) та 5-гідроксиметилфурфурол (~10 %), а також неідентифіковані продукти (5 %).

Як показали вимірювання на поляриметри ADS 220, одержаний нами метиллактат є оптично не активний. Тобто, в результаті конверсії метанольного розчину D-фруктози на SnO₂/Al₂O₃ каталізаторі можна одержати тільки рацемічну суміш L- та D-метиллактатів. Відомо, що з L-молочної кислоти, яку одержують через ферментацію цукрів, при естерифікації етанолом утворюється переважно L-етиллактат [3].

Дослідження активності каталізатора від часу його роботи з використанням 8 % та 4.8 % метанольних розчинів фруктози показує, що він досить швидко втрачає більше 20 % початкової активності (рис. 3). При чому, це спостерігається як при роботі з розбавленим 4.8 % (рис. 3а), так і з більш концентрованим 8 % розчином фруктози (рис. 3б). В роботі [13] зниження активності олововмісних цеолітів пов'язують з поступовим вимиванням іонів Sn⁴⁺ з матриці цеоліту при конверсії водних розчинів моноцукрів. За одержаними нами даними рентген-флуоресцентного аналізу (Elva X) вихідного і відпрацьованого (30 годин) SnO₂/Al₂O₃ каталізатора, вимивання іонів олова при конверсії метанольних розчинів фруктози не спостерігається. Тому, причиною дезактивації каталізатора слід вважати утворення полімерних гумінових сполук, які блокують активні ^{IV}Sn⁴⁺ L-центри [11]. Регенерацію відпрацьованого каталізатора проводили двома способами: прокалювання при 500 °C протягом 2 год та промивання водою в проточному режимі при 120 °C, тиск 1.5 МПа до зникнення забарвлення промивної рідини. В обох випадках каталізатор повністю відновлював свою активність.

Висновок

Знайдено умови одержання високого виходу метиллактату з 1.6 – 9.5 % метанольних розчинів фруктози на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі. А саме, використання 4.8 % розчину фруктози у 80 % метанолі та проведення реакції в проточному режимі при 180 °С, 3.0 МПа при навантаженні на каталізатор у 1.5 ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$ (час контакту 11 хв) дозволяє одержати метиллактат з виходом у 65 моль% при 100 % конверсії фруктози.

Література

1. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyllactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. *Green Chemistry*. 2011. 13. 2658-2671.
2. Patent 7652167 B2 US. 10/894,307. Miller D.J., Asthana N., Kolah A., Lira C.T. Process for production of organic esters. USA. 26.01.2010.
3. Patent 2011/0160480A1 US. 13/056,292. Hottois D., Bruneau A., Bogaert J.-Ch., Coszach Ph. Continuous process for obtaining a lactic esters. BE. 30.07.2011.
4. Patent 8592609 B2 US. 12/809,216. Coszach Ph., Mariage P.-A. Method for obtaining lactide. BE. 26.11.2013.
5. Патент 141885 Україна. С07С69/75. Брей В.В., Щуцький І.В., Варварін А.М., Левицька С.І. Спосіб одержання лактиду із алкіллактатів. Україна. 27.04.2020.
6. Zhang H., Hu Yu., Qi L., He J., Li H., Yang S. Chemocatalytic Production of Lactates from Biomass-Derived Sugars. *International Journal of Chemical Engineering*. 2018. Article ID 7617685. 18.
7. Holm M.S., Saravanamurugan S., Taarning, E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. *Science*. 2010. 328. 602-605.
8. Tolborg S., Sadaba I., Osmundsen C.M., Fristrup P., Holm M.S., Taarning E. Tin-containing silicates: alkali salts improve methyl lactate yield from sugars. *ChemSusChem*. 2015. 8 (4). 613-617.
9. Zhang J., Wang L., Wang G., Chen F., Zhu J., Wang Ch., Bian Ch., Pan Sh., Xiao F.-Sh. Hierarchical Sn-Beta zeolite catalyst for the conversion of sugars to alkyl lactates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2017. 5 (4). 3123-3131.
10. Yang L., Yang X., Tian E., Vattipalli V., Fan W., Lin H. Mechanistic insights into the production of methyl lactate by catalytic conversion of carbohydrates on mesoporous Zr-SBA-15. *Journal of Catalysis*. 2016. 333. 207-216.
11. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported $\text{SnO}_2\text{-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Colloids Interfaces*. 2019. 3 (16). 1-8.
12. Patent 2 184 270 B1 EP. 09013782.9. Taarning E., Saravanamurugan S., Holm M.S. Zeolite-catalyzed preparation of alpha-hydroxy carboxylic acid compounds and esters thereof. Denmark. 13.02.2013. Bulletin 2013/07

13. Padovan D., Tolborg S., Botti L., Taarning E., Sadaba I., Hammond C. Overcoming catalyst deactivation during the continuous conversion of sugars to chemicals: maximizing the performance of Sn-Beta with a little drop of water. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2018. 3. 155-163.

14. Hoang T.M.C., van Eck E.R.H., Bula W.P., Gardieniers J.G.E., Lefferts L., Seshan K. Humic based by-products from biomass processing as a potential carbonaceous source for synthesis gas production. *Green Chem*. 2015. 17. 959

15. Шараанда М.Є., Левицька С.І., Прудіус С.В., Милін А.М., Брей В.В. Дослідження гідрогенлізу глюкози на Cu-оксидах. *Хімія, фізика і технологія поверхні*. 2018. 9 (2). 134.

References

1. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyllactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. *Green Chemistry*. 2011. 13. 2658-2671. [in English]
2. Patent 7652167 B2. US. 10/894,307. Miller D.J., Asthana N., Kolah A., Lira C.T. Process for production of organic esters. USA. 26.01.2010. [in English]
3. Patent 2011/0160480 A1. US. 13/056,292. Hottois D., Bruneau A., Bogaert J.-Ch., Coszach Ph. Continuous process for obtaining a lactic esters. Belgium. 30.07.2011. [in English]
4. Patent 8592609 B2. US. 12/809,216. Coszach Ph., Mariage P.-A. Method for obtaining lactide. Belgium. 26.11.2013. [in English]
5. Patent 141885 Ukraine. C07C69/75. Brei V.V., Shchutskyi I.V., Varvarin A.M., Levytska S.I. Sposib oderzhannia laktidu iz alkylaktativ. Ukraine. 27.04.2020. [in Ukrainian]
6. Zhang H., Hu Yu., Qi L., He J., Li H., Yang S. Chemocatalytic Production of Lactates from Biomass-Derived Sugars. *International Journal of Chemical Engineering*. 2018. Article ID 7617685. 18. [in English]
7. Holm M.S., Saravanamurugan S., Taarning, E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. *Science*. 2010. 328. 602-605. [in English]
8. Tolborg S., Sadaba I., Osmundsen C.M., Fristrup P., Holm M.S., Taarning E. Tin-containing silicates: alkali salts improve methyl lactate yield from sugars. *ChemSusChem*. 2015. 8 (4). 613-617. [in English]
9. Zhang J., Wang L., Wang G., Chen F., Zhu J., Wang Ch., Bian Ch., Pan Sh., Xiao F.-Sh. Hierarchical Sn-Beta zeolite catalyst for the conversion of sugars to alkyl lactates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2017. 5 (4). 3123-3131. [in English]
10. Yang L., Yang X., Tian E., Vattipalli V., Fan W., Lin H. Mechanistic insights into the production of methyl

lactate by catalytic conversion of carbohydrates on mesoporous Zr-SBA-15. *Journal of Catalysis*. 2016. 333. 207-216. [in English]

11 Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported SnO₂-ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Colloids Interfaces*. 2019. 3 (16). 1-8. [in English]

12. Patent 2 184 270 B1. EP. 09013782.9. Taarning E., Saravanamurugan S., Holm M.S. Zeolite-catalyzed preparation of alpha-hydroxy carboxylic acid compounds and esters thereof. Denmark. 13.02.2013. Bulletin 2013/07. [in English]

13. Padovan D., Tolborg S., Botti L., Taarning E., Sadaba I., Hammond C. Overcoming catalyst deactivation during the continuous conversion of sugars to chemicals:

maximizing the performance of Sn-Beta with a little drop of water. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2018. 3. 155-163. [in English]

14. Hoang T.M.C., van Eck E.R.H., Bula W.P., Gardniers J.G.E., Lefferts L., Seshan K. Humin based by-products from biomass processing as a potential carbonaceous source for synthesis gas production. *Green Chem*. 2015. 17. 959. [in English]

15. Sharanda M.E., Levytska S.I., Prudius S.V., Mylin A.M., Brei V.V. Study of glucose hydrogenolysis over Cu-oxides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2018. 9 (2). 134. [in English]

Надійшла до редакції 07.09.2020 р.

Conversion of fructose into methyl lactate over SnO₂/Al₂O₃ catalyst in flow regime

S.V. Prudius, N.L. Hes, A.M. Mylin, V.V. Brei

*Institute for Sorption and Endoecology Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine,
13 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine svitprud@gmail.com*

In recent years, numerous researchers have focused on the development of catalytic methods for processing of biomass-derived sugars into alkyl lactates, which are widely used as non-toxic solvents and are the starting material for obtaining monomeric lactide. In this work, the transformation of fructose into methyl lactate on Sn-containing catalyst in the flow reactor that may be of practical interest was studied. The supported Sn-containing catalyst was obtained by a simple impregnation method of granular γ -Al₂O₃. The catalytic experiments were performed in a flow reactor at temperatures of 160-190 °C and pressure of 3.0 MPa. The 1.6-9.5 wt. % fructose solutions in 80 % aqueous methanol were used as a reaction mixture. It was found that addition to a reaction mixture of 0.03 wt. % potassium carbonate leads to the increase in selectivity towards methyl lactate on 15 % at 100 % conversion of fructose. Products of the target reaction $C_6H_{12}O_6 + 2CH_3OH = 2C_4H_8O_3 + 2H_2O$ were analyzed using ¹³C NMR method. The following process conditions for obtaining of 65 mol % methyl lactate yield at 100 % fructose conversion were found: use of 4.8 wt. % fructose solution in 80 % methanol, 180 °C, 3.0 MPa and a load on catalyst 1.5 mmol C₆H₁₂O₆/ml_{cat}/h at contact time of 11 minutes. The catalyst productivity is 2.0 mmol C₄H₈O₃/ml_{cat}/h and the by-products are 1,3-dihydroxyacetone dimethyl acetal (20 %) and 5-hydroxymethylfurfural (10 %). It should be noted that a racemic mixture of L- and D-methyl lactates has been obtained by conversion of D-fructose on the SnO₂/Al₂O₃ catalyst. The SnO₂/Al₂O₃ catalyst was found to be stable for 6 h while maintaining full fructose conversion at 55–70 % methyl lactate selectivity. After regeneration the catalyst completely restores the initial activity.

Keywords: methyl lactate, fructose conversion, tin-containing catalyst