

УДК 547.455.526, 544.478

ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛИТОЛА ИЗ КСИЛОЗЫ НА РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ СИЛИКАТА SBA-15

© В.А. Голубков^{1*}, Ю.Н. Зайцева¹, С.Д. Кирик^{1,2}, А.О. Еремина¹, В.В. Сычев^{1,2}, О.П. Таран^{1,2}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия),
e-mail: golubkov.va@icct.krasn.ru

²Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск,
660041 (Россия)

Ксилитол является важным продуктом переработки ксилана — основной гемицеллюлозы древесины березы и осины. Ксилитол получают прямым гидрированием ксилозы, в данном исследовании субстрат – ксилоза, был получен кислотным гидролизом ксилана древесины березы. Промышленным катализатором процесса получения ксилитола является никель Ренея. Пирофорность, склонность к спеканию, выщелачивание Ni и загрязнение продукта являются актуальными проблемами его применения. Нами разработаны новые нанесенные рутениевые катализаторы гидрирования ксилозы на основе мезопористого силиката SBA-15, допированного оксидом циркония (5Zr-SBA-15). Предложенный способ модификации SBA-15 допированием оксидом циркония улучшает гидротермальную стабильность носителя. Нанесенный Ru присутствует в виде высокодисперсных частиц RuO₂ и распределен равномерно. Катализаторы стабильны и безопасны, а их высокая каталитическая активность позволяет вести процесс в очень мягких условиях – в чистой воде при температуре 70 °С и давлении 5.5 МПа H₂, при этом катализаторы сохраняют селективность по основному продукту на уровне 96–99%. Внедрение в производство ксилитола разработанных катализаторов позволит сократить производственные затраты на очистку продукта, снизить энергетические затраты, тем самым улучшая эколого-экономические показатели процессов глубокой химической переработки растительного сырья.

Ключевые слова: растительное сырье, гемицеллюлозы, ксилан, ксилоза, ксилит, гидрирование, рутений, SBA-15.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20269), с применением оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» ИК СО РАН и Красноярского регионального центра коллективного пользования КНЦ СО РАН.

Введение

Голубков Виктор Александрович – младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов,
e-mail: golubkov.va@icct.krasn.ru

Зайцева Юлия Николаевна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, e-mail: jnz@icct.ru

Кирик Сергей Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, e-mail: kiriksd@yandex.ru

Еремина Анна Олеговна – научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, e-mail: anna.oleg.er@mail.ru

Сычев Валентин Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, e-mail: sychev.vv@icct.krasn.ru

Таран Оксана Павловна – доктор химических наук, профессор, директор, e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Береза – одна из наиболее распространенных пород лиственных деревьев в России. Особенностью химического состава ее древесины является высокое (до 30 мас.%) содержание гемицеллюлоз, состоящих в основном из ксилана (до 19 мас.%). Ксилан используется для получения его эфиров, ксилозы – его мономерного углевода, органических кислот и других ценных продуктов [1–3]. Одним из промышленно важных продуктов переработки ксилана березы является ксилитол — многоатомный сахарный спирт, имеющий важное значение для промышленности. Он не вызывает развитие кариеса, является самым

* Автор, с которым следует вести переписку.

сладким полиолом [4]. В отличие от фруктозы и сорбитола для ксилитола не замечена метаболическая непереносимость, а его метаболизм в организме человека в значительной степени независим от инсулина [5]. Благодаря этим свойствам он находит применение в производстве фармацевтических препаратов, средств личной гигиены и продуктов питания, в том числе для больных диабетом, которых в мире более 400 млн человек.

Промышленное получение ксилита основано на восстановлении ксилозы, полученной из гемицеллюлозного гидролизата растительных материалов, богатых ксиланом, в основном древесина березы и осины, но также применяются стержни кукурузных початков, солома пшеницы [6]. Гидрирование проводят в автоклаве при 80–140 °С при давлении H_2 5 МПа в течение 2–4 ч [7]. Промышленным катализатором процесса является никель Ренея, однако он пиррофорен, легко дезактивируется из-за нагара на поверхности и спекается в условиях реакции [8, 9]. Серьезной проблемой является то, что при гидрировании ксилозы до ксилитола происходит выщелачивание никеля и загрязнение продукта. Поскольку предельно допустимая концентрация Ni в пищевых продуктах составляет 2 мг/кг [10], возникают дополнительные финансовые затраты при производстве ксилитола из-за необходимости очистки продукта. В этой связи разработка активного катализатора, устойчивого к выщелачиванию, позволит сократить производственные затраты, снизить углеродный след, улучшить общие эколого-экономические показатели производства. Активность рутения в реакциях гидрирования карбонильных соединений в водной среде заметно выше по сравнению с другими металлами платиновой группы [11, 12], нанесенные рутениевые катализаторы обладают высокой стабильностью, не подвергаются выщелачиванию, а их активность сильно превосходит катализаторы на основе никеля Ренея [13].

Силикатные мезоструктурированные мезопористые материалы типа SBA-15 и композиты на их основе представляют большой интерес в качестве носителей каталитически активного металла [14]. Они имеют упорядоченное строение, узкое распределение пор, мезопор, размеры которых благоприятны для жидкофазных реакций. Однако стабильность SBA-15 в воде при повышенной температуре недостаточна [15]. Включение оксида циркония в структуру SBA-15 позволяет значительно улучшить гидротермальную стабильность материала и кислотные свойства поверхности [16]. Выраженные кислотные свойства носителя открывают перспективы использования таких катализаторов в одностадийных процессах гидролиза-гидрирования растительных полисахаридов в полиолы [17, 18].

Цель данной работы – разработка нанесенных рутениевых катализаторов процесса получения ксилитола на основе мезопористого силиката SBA-15, допированного оксидом циркония. Субстрат для получения ксилитола – ксилоза был получен кислотным гидролизом ксилана древесины березы, что соответствует существующим промышленным технологиям.

Материалы и методы

Синтез SBA-15, 5Zr-SBA-15. Синтез SBA-15 проводили по методике Жао [19]. Синтез носителя 5Zr-SBA-15 проводили методом соконденсации согласно методике [20]. После введения TEOS капельно был введен раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в количестве, необходимом для получения катализаторов с содержанием ZrO_2 5% масс. Гидротермальная обработка, сушка и удаление структурирующего агента проводились аналогично методике получения SBA-15.

Нанесение рутения на носители. Нанесение рутения производили методом пропитки по влагоемкости водным раствором $Ru(NO)(NO_3)_3$. Восстановление проводили в токе H_2 (200 мл/мин), при 300 °С (1 °С/мин) в течение 2 ч. Затем пассивировали 1% O_2 в Ar [21]. Катализаторы обозначили xRu/носитель, где x – содержание Ru масс.%. Содержание Ru варьировали от 0.5 до 2% масс.

Исследование носителей и катализаторов. Элементный состав исследовали на рентгенфлуоресцентном спектрометре PANalytical Axios с Rh-анодной рентгеновской трубкой. Регистрацию рентгеновских дифрактограмм проводили с использованием автоматического порошкового дифрактометра PANalytical X'Pert PRO на $CuK\alpha$ излучении в диапазоне углов 2θ 0.2–5°. Удельную поверхность образцов и распределение пор по размерам измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics ASAP 2420. Морфология образцов изучалась на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU 8230 FE-SEM. Исследование микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) – на электронном микроскопе Thermo Fisher Scientific ThemisZ с элементным картированием (EDX) с помощью детектора SuperX. Регистрацию фотоэлектронных спектров осуществляли на фотоэлектронном спектрометре SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия) с использованием излучения MgK (1253.6 eВ).

Гидрирование ксилозы. Реакцию проводили в реакторе автоклавного типа AutoclaveEngineers (USA) объемом 100 мл из Хастеллой С276. Загружалось 0.3 г ксилозы, полученной из ксилана древесины березы (99%), 0.1 г катализатора, 0.03 л воды. Реакцию проводили при 70 °С, 5.5 МПа H₂, перемешивании 1200 об/мин.

Анализ растворов методом ВЭЖХ. Количественный анализ ксилозы и ксилитола выполняли на комплексе ВЭЖХ Agilent 1260 Infinity II. Колонка: Rezex HPLC RPM-Monosaccharide Pb²⁺ (8%) 300 × 7.8 мм, рефрактометрическое детектирование, элюент – деионизированная вода, 70 °С, 0.6 мл/мин.

Использовали следующие формулы для расчетов конверсии, выхода ксилитола и селективности:

$$X(\text{конверсия}) = \frac{C_{\text{ксилоза}}}{C_0} \times 100\%, \text{ мол.}\% \quad (1)$$

$$Y(\text{выход ксилитола}) = \frac{C_{\text{ксилит}}}{C_0} \times 100\%, \text{ мол.}\% \quad (2)$$

$$S(\text{селективность}) = \frac{Y}{X} \times 100\%, \% \quad (3)$$

где C_0 – первоначальная концентрация ксилозы, ммоль/л; $C_{\text{ксилоза}}$ – концентрация ксилозы в ходе реакции, ммоль/л; $C_{\text{ксилит}}$ – концентрация ксилитола в ходе реакции, ммоль/л.

Анализ продуктов методом ГХ-МС. Идентификацию углеводов и полиолов проводили с использованием газового хроматографа Agilent 7890А с квадрупольным масс-детектором Agilent 7000А. Хроматографирование осуществлялось на капиллярной колонке HP-5ms 30 м × 0.25 мм × 0.25 мм. Углеводы и полиолы, содержащиеся в реакционной смеси, предварительно подвергали дериватизации по методике [22]. В качестве силирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина.

Результаты и обсуждения

Соконденсацией получен допированный оксидом циркония носитель 5Zr-SBA-15. Установлено, что содержание оксида циркония (ZrO₂) в образце составляет 4.5% масс. (5% масс. загрузка в золь), это свидетельствует об успешности допирования силиката цирконием. Внедрение оксида циркония в стенки SBA-15 улучшило его гидротермальную стабильность. Классический SBA-15 при кипячении в дистиллированной воде в течение 1 ч показал потерю массы около 8%, что хорошо согласуется с предыдущими исследованиями [15], а 5Zr-SBA-15 потери массы не показал. Методом пропитки по влагежности приготовлены нанесенные рутениевые катализаторы на носителе 5Zr-SBA-15 с содержанием Ru 0.5, 1 и 2% масс.

Рентгенограммы 5Zr-SBA-15 и рутениевых катализаторов показали наличие основных пиков (100), (110) и (200), характерных для упорядоченной гексагональной структуры SBA-15. Рефлекс (100) у 5Zr-SBA-15 смещен в сторону больших углов 2θ, по сравнению с линией (100) у SBA-15, таким образом, встраивание атомов Zr в SBA-15 приводит к уменьшению параметра ячейки, сжатию структуры (табл. 1). Нанесение рутения не влияет на положение рефлекса. В области дальних углов линий, относящихся к кристаллической фазе циркония не обнаружено (рис. 1С).

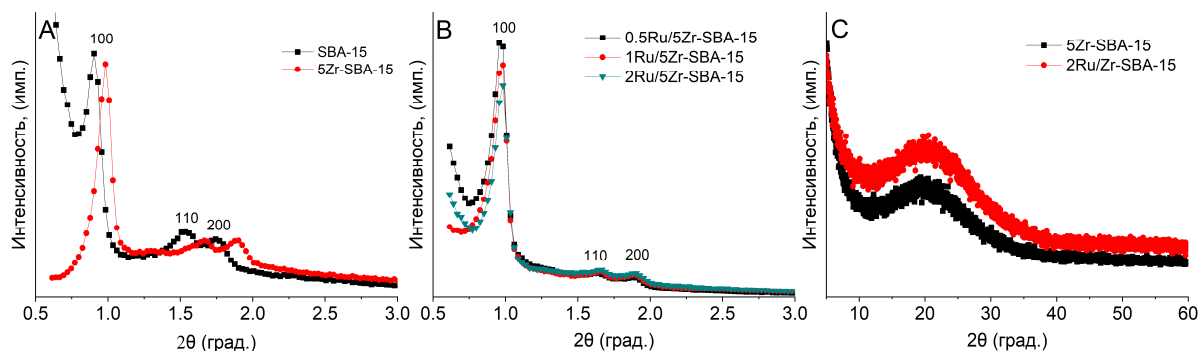


Рис. 1. Рентгенограммы носителей и катализаторов

У 5Zr-SBA-15 удельная поверхность, объем и диаметр пор уменьшаются с 814 до 634 м²/г; с 0.82 до 0.60 см³/г и с 92 до 74 Å соответственно. Растет толщина стенки, что свидетельствует о встраивании оксида циркония в силикат. Нанесение рутения снижает площадь поверхности (на 4–8%) и объем пор (на 1–13%), а влияния на диаметр пор почти не оказывает (табл. 1).

В SBA-15 частицы представляют собой червеобразные волокна длиной 2–3 мкм (рис. 2А). Допированный 5% масс. ZrO₂ материал имеет совершенно иную морфологию, частицы – узорчатые пластины толщиной 0.3–0.5 мкм (рис. 2В).

Элементное картирование на микрофотографиях показало, что цирконий имеет равномерное распределение и не формирует отдельных фаз. Рутений распределен по зерну катализатора равномерно и высокодисперсно, имеются области с высоким содержанием нанодисперсного рутения (рис. 3), отдельных частиц не обнаружено.

Таблица 1. Текстурные и структурные характеристики носителей и катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр мезопор, Å	Параметр ячейки, Å	Толщина стенки, Å
SBA-15	814	0.82	92.4	110.0	17.6
5Zr-SBA-15	634	0.60	74.0	103.7	29.7
0,5Ru/5Zr-SBA-15	583	0.59	73.8	106.0	32.2
1Ru/5Zr-SBA-15	593	0.59	73.5	105.0	31.5
2Ru/5Zr-SBA-15	580	0.52	73.5	104.7	31.2

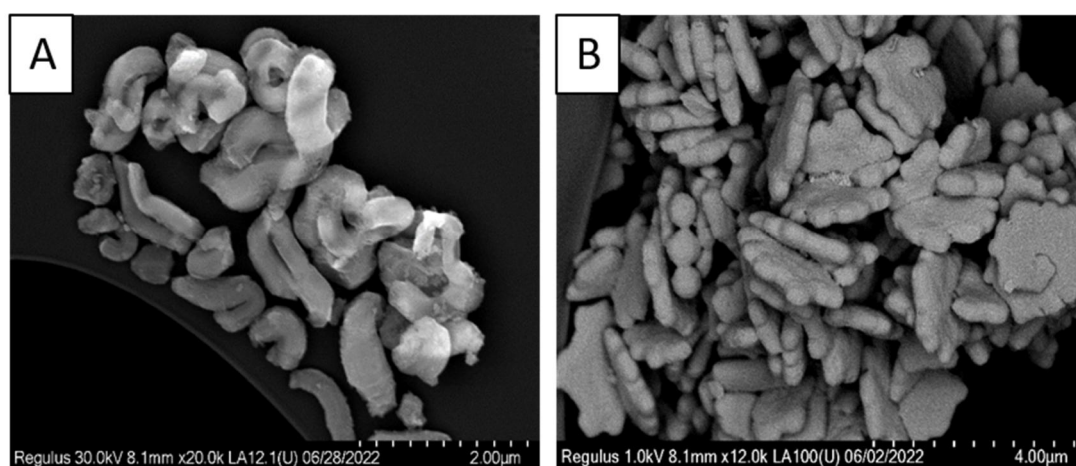


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ: А) SBA-15; В) 5Zr-SBA-15

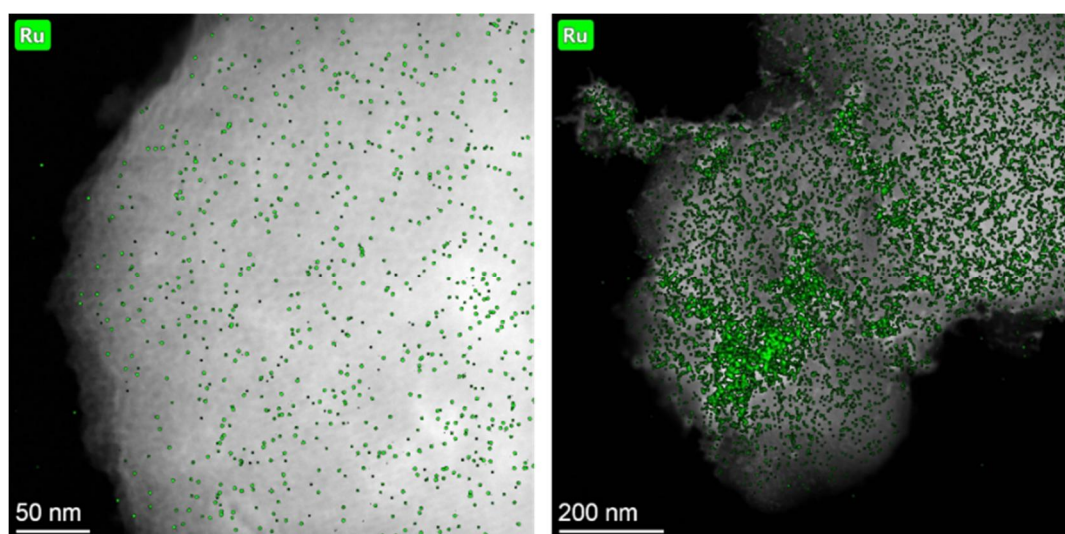


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ и распределение рутения на зерне катализатора 2Ru/5Zr-SBA-15

Электронное состояние атомов на поверхности носителя и нанесенных рутениевых катализаторов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Энергия связи линии Si2p составляет 103.5 эВ для всех образцов, что является характерным значением для Si⁴⁺ в составе SiO₂. Пик O1s имеет энергию связи ~ 532.9 эВ, типичное для оксида кремния в SBA-15. Значение энергии связи Zr3d_{5/2} составляет 183.4±0.1 эВ, что характерно для состояния Zr⁴⁺ и близко к значениям, характерным для циркония в структуре ZrO₂, нанесенного на SBA [23]. Значение энергии связи пика Ru3p_{3/2} для всех нанесенных рутениевых катализаторов составляет 462.4±0.1 эВ, пика Ru3d – 280.8±0.1 эВ, что характерно для Ru⁴⁺ в составе RuO₂ [24].

Гидрирование ксилозы на разработанных рутениевых катализаторах. Катализаторы были испытаны в процессе гидрирования ксилозы с молекулярным водородом. Характерные температуры процесса гидрирования ксилозы – 80–140 °С, тогда процесс идет с приемлемой длительностью (2–4 ч) и высоким выходом целевого продукта [7]. Разработанные катализаторы позволяют проводить реакцию даже при низкой температуре процесса – 70 °С. За 90 мин наблюдается конверсия субстрата 93–94% для катализатора, содержащего 2% масс. Ru (табл. 2).

Зависимость конверсии ксилозы от количества рутения – прямая, с тангенсом угла наклона 1 (рис. 4В). На основании этого можно сделать вывод об участии нанесенного рутения в лимитирующей стадии процесса гидрирования ксилозы по первому порядку и протекании реакции в кинетическом режиме.

Селективность процесса по отношению к ксилитолу составляет 96–99%. Методом ВЭЖХ побочных продуктов не обнаружено. Методом ГХ-МС в следовых количествах обнаружены изомер ксилозы рибоза, сахарные спирты арабитол и рибитол, четырехатомный спирт эритритол и продукты глубокого гидрирования (этиленгликоль, 1,2-пропандиол, глицерин). При этом не обнаруживаются продукты кислото-катализируемых реакций: фурфурол, который может присутствовать как продукт дегидратации ксилозы, и 1,4-ангидроксилит, продукт дегидратации ксилитола.

Из выхода ксилитола за первые 60 мин реакции была оценена производительность, отнесенная к массе катализатора и к массе активного компонента Ru (табл. 2). Производительность 1 г Ru в процессе гидрирования не зависит от его концентрации и составляет 125–138 Г_{ксилитола}·Г_{Ru}⁻¹·ч⁻¹. Результаты, представленные в работе [25], показывают, что производительность катализатора 2% Ru/С равна 83 Г_{ксилитола}·Г_{Ru}⁻¹·ч⁻¹ при 80 °С. В другой работе [26] – 78 Г_{ксилитола}·Г_{Ru}⁻¹·ч⁻¹ для Ru/TiO₂ при 100 °С. В работе [27] гидрирование ксилозы на 5% Ru/С в значительно более жестких условиях (140 °С) имело производительность 378 Г_{ксилитола}·Г_{Ru}⁻¹·ч⁻¹ с выходом ксилитола 98%. Таким образом, разработанные катализаторы перспективны для применения в процессе гидрирования ксилозы и могут успешно конкурировать с известными каталитическими системами.

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний в процессе гидрирования ксилозы в течение 90 мин

Образец	Конверсия (X), мол.%	Выход ксилитола (Y), мол.%	Селективность (S), %	Производительность, Г _{ксилитола} ·Г _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹	Производительность, Г _{ксилитола} ·Г _{Ru} ⁻¹ ·ч ⁻¹
0,5Ru/5Zr-SBA-15	23	22	96	0.6	125.5
1Ru/5Zr-SBA-15	51	50	98	1.4	137.9
2Ru/5Zr-SBA-15	94	94	99	2.8	138.1

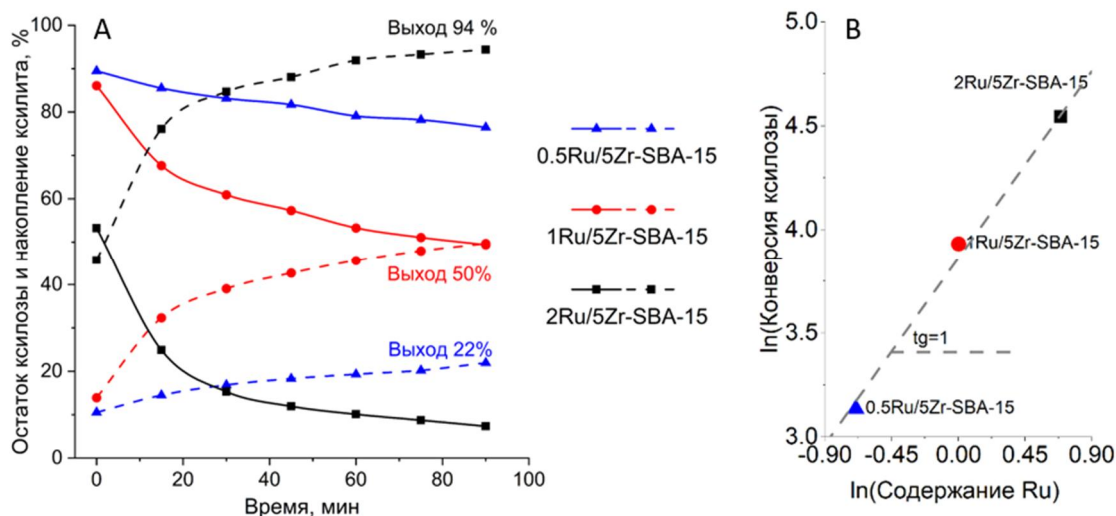


Рис. 4. А) Кинетические кривые ксилозы и ксилитола (70 °С, 5.5 МПа Н₂, 1200 об/мин); В) Зависимость конверсии ксилозы за 90 мин от содержания Ru в катализаторе в логарифмических координатах

Заклучение

Ксилитол является важным продуктом переработки ксилана – основной гemicеллюлозы древесины березы и осины. Ксилитол получают прямым гидрированием ксилозы, в данном исследовании субстрат для каталитического синтеза ксилитола – ксилоза был получен кислотным гидролизом ксилана древесины березы, что соответствует существующим промышленным технологиям. Нами разработаны новые нанесенные рутениевые катализаторы гидрирования ксилозы на основе мезопористого силиката SBA-15, допированного оксидом циркония. Модифицированный носитель был получен методом соконденсации, что позволило получить равномерное распределение ZrO_2 по силикатной матрице SBA-15. Предложенный способ модификации SBA-15 улучшает гидротермальную стабильность носителя. Методом пропитки по влагежности получены рутениевые катализаторы. Нанесенный Ru присутствует в виде высокодисперсных частиц RuO_2 и распределен равномерно по поверхности носителя.

Катализаторы стабильны и безопасны, а их высокая каталитическая активность позволяет вести процесс в очень мягких условиях – в чистой воде при температуре 70 °C и давлении 5.5 МПа H_2 , при этом катализаторы сохраняют селективность по основному продукту на уровне 96–99%. Реакция гидрирования ксилозы имеет первый порядок по Ru, что означает протекание реакции в кинетическом режиме. Производительность 1 г Ru в процессе получения ксилитола не зависит от содержания Ru в катализаторе и составляет 125–138 $G_{\text{ксилита}} \cdot G_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что превосходит многие известные в литературе каталитические системы.

Внедрение в производство ксилитола разработанных катализаторов позволит сократить производственные затраты на очистку продукта, снизить энергетические затраты, тем самым улучшая эколого-экономические показатели процессов глубокой химической переработки растительного сырья.

Список литературы

1. Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N. Sulfation of Birch Wood Xylan with Sulfamic Acid in 1, 4-dioxane // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2021. Vol. 14, no. 3. Pp. 325–336. DOI: 10.17516/1998-2836-0241.
2. Jin X., Hu Z., Wu S., Song T., Yue F., Xiang Z. Promoting the material properties of xylan-type hemicelluloses from the extraction step // Carbohydrate polymers. 2019. Vol. 215. Pp. 235–245. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.092.
3. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Garyntseva N.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Malyar Y.N., Ivanov I.P. Fractionation of birch wood biomass into valuable chemicals by the extraction and catalytic processes // Biomass Conversion and Biorefinery. 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-02498-x.
4. Ly K.A., Milgrom P., Rothen M. Xylitol, sweeteners, and dental caries // Pediatric dentistry. 2006. Vol. 28, no. 2. Pp. 154–163.
5. Ylikahri R. Metabolic and Nutritional Aspects of Xylitol // Advances in Food Research. Academic Press, 1979. Pp. 159–180.
6. Schiweck H.B., Albert & Vogel, Roland & Schwarz, Eugen & K, MARKWART & Lüssem, Bernd & Moser, Matthias & Peters, Siegfried & C, DUSAUTOIS & Lefranc-Millot, Catherine & A, CLEMENT. . Sugar Alcohols // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Edition: 7th Edition Chapter: Sugar Alcohols. 2011. DOI: 10.1002/14356007.a25_413.pub2.
7. Delgado Arcaño Y., Valmaña García O. D., Mandelli D., Carvalho W. A., Magalhães Pontes L. A. Xylitol: A review on the progress and challenges of its production by chemical route // Catalysis Today. 2020. Vol. 344. Pp. 2–14. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.07.060.
8. García B., Orozco-Saumell A., López Granados M., Moreno J., Iglesias J. Catalytic Transfer Hydrogenation of Glucose to Sorbitol with Raney Ni Catalysts Using Biomass-Derived Diols as Hydrogen Donors // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2021. Vol. 9, no. 44. Pp. 14857–14867. DOI: 10.1021/acsschemeng.1c04957.
9. Cheng S., Martínez-Monteaquedo S. I. Hydrogenation of lactose for the production of lactitol // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. 2019. Vol. 14, no. 1. e2275. DOI: 10.1002/apj.2275.
10. 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. 79–80, pp. 35–41. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00040-3.
11. Michel C., Gallezot P. Why Is Ruthenium an Efficient Catalyst for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Biosourced Carbonyl Compounds? // ACS Catalysis. 2015. Vol. 5, no. 7. Pp. 4130–4132. DOI: 10.1021/acscatal.5b00707.
12. Ahmed M.J., Hameed B.H. Hydrogenation of glucose and fructose into hexitols over heterogeneous catalysts: A review // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2019. Vol. 96. Pp. 341–352. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.11.028.
13. 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. Pp. 289–299. DOI: 10.1002/adsc.200390024.
14. Singh S., Kumar R., Setiabudi H.D., Nanda S., Vo D.-V. N. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review // Applied Catalysis A: General. 2018. Vol. 559. Pp. 57–74. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.04.015.

15. Kozlova S.A., Kirik S.D. Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15 // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 133, no. 1-3. Pp. 124–133. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.04.024.
16. Sabbaghi A., Lam F. L. Y., Hu X. Zr-SBA-15 supported Ni catalysts for lean NO_x reduction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015. Vol. 409. Pp. 69–78. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.08.005.
17. Gromov N., Medvedeva T., Panchenko V., Taran O., Timofeeva M., Parmon V. One-Pot Hydrolysis-Hydrogenation of Potato Starch to Sorbitol Using Bifunctional Catalyst Ru/Cs3HSiW12O40 // *Catalysis in Industry*. 2023. Vol. 15, no. 1. Pp. 87–98. DOI: 10.1134/S2070050421010050.
18. Gromov N.V., Medvedeva T.B., Rodikova Y.A., Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Taran O.P., Kozhevnikov I.V., Parmon V.N. One-pot synthesis of sorbitol via hydrolysis-hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-containing composites // *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 319. Pp. 124122. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124122.
19. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120, no. 24. Pp. 6024–6036. DOI: 10.1021/ja974025i.
20. Thunyaratchatanon C., Luengnaruemitchai A., Chaisuwan T., Chollacoop N., Chen S.-Y., Yoshimura Y. Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA-15 material and its performance for CO₂ adsorption // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 253. Pp. 18–28.
21. Miroshnikova A.V., Sychev V.V., Tarabanko V.E., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Eremina A.O., Kosivtsov Y., Taran O.P. Reductive Fractionation of Flax Shives in Ethanol Medium over RuNi Bimetallic Catalysts // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. Vol. 24, no. 14. Pp. 11337.
22. Ruiz-Matute A.I., Hernández-Hernández O., Rodríguez-Sánchez S., Sanz M. L., Martínez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses // *Journal of chromatography. B. Analytical technologies in the biomedical and life sciences*. 2011. Vol. 879, no. 17-18. Pp. 1226–1240. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.11.013.
23. Huo L., Wang T., Xuan K., Li L., Pu Y., Li C., Qiao C., Yang H., Bai Y. Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over Zr-based catalysts with different chemical environments // *Catalysts*. 2021. Vol. 11, no. 6. Pp. 710. DOI: 10.3390/catal11060710.
24. Kwon N.H., Kim M., Jin X., Lim J., Kim I.Y., Lee N.-S., Kim H., Hwang S.-J. A rational method to kinetically control the rate-determining step to explore efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction // *NPG Asia Materials*. 2018. Vol. 10, no. 7. Pp. 659–669. DOI: 10.1038/s41427-018-0060-3.
25. Baudel H., Abreu C. d., Zaror C. Xylitol production via catalytic hydrogenation of sugarcane bagasse dissolving pulp liquid effluents over Ru/C catalyst // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2005. Vol. 80, no. 2. Pp. 230–233. DOI: 10.1002/jctb.1155.
26. Vilcoq L., Paez A., Freitas V. D., Veyre L., Fongarland P., Philippe R. Unexpected reactivity related to support effects during xylose hydrogenation over ruthenium catalysts // *RSC advances*. 2021. Vol. 11, no. 62. Pp. 39387–39398. DOI: 10.1039/D1RA08193D.
27. Delgado-Arcano Y., Mandelli D., Carvalho W. A., Pontes L. A. M. Valorization of Corn cob by Hydrolysis-Hydrogenation to Obtain Xylitol Under Mild Conditions // *Waste and Biomass Valorization*. 2021. Vol. 12, no. 9. Pp. 5109–5120. DOI: 10.1007/s12649-021-01348-7.

Поступила в редакцию 25 октября 2023 г.

Принята к публикации 27 октября 2023 г.

Для цитирования: Голубков В.А., Зайцева Ю.Н., Кирик С.Д., Еремина А.О., Сычев В.В., Таран О.П. Получение ксилитола из ксилозы на рутениевых катализаторах на основе допированного оксидом циркония силиката SBA-15 // *Химия растительного сырья*. 2023. №4. С. 397–405. DOI: 10.14258/jcrpm.20230414105.

Golubkov V.A.^{1*}, Zaitseva Yu.N.¹, Kirik S.D.^{1,2}, Eremina A.O.¹, Sychev V.V.^{1,2}, Taran O.P.^{1,2} XYLITOL PRODUCTION FROM XYLOSE OVER ZIRCONIA-DOPED SILICA SBA-15 SUPPORTED RUTHENIUM CATALYSTS

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FSC KSC SB RAS, 50/24, Akademgorodok str., Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation

² Siberian Federal University, Svobodny Ave., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation

Xylitol is an important product of xylan valorization — the main hemicellulose of birch and aspen wood. Xylitol is obtained by direct hydrogenation of xylose. In present study, the xylose was obtained by acid hydrolysis of birch wood xylan. The industrial catalyst for the xylitol production process is Raney nickel. Pyrophoricity, tendency to sintering, Ni leaching and contamination of the product are actual problems of its use. We have developed new supported ruthenium catalysts based on mesoporous silicate SBA-15 doped with zirconia. The proposed method of modification of SBA-15 by doping with zirconia improves the hydrothermal stability. The deposited Ru is present in the form of highly dispersed RuO₂ particles and is distributed evenly. The catalysts are stable, safe and environmentally friendly. Their high catalytic activity allows the process to be carried out in very mild conditions – in pure water at 70 °C and a pressure of 5.5 MPa H₂. While the catalysts provide 96-99% selectivity for xylitol. The introduction of the developed catalysts into the xylitol production might reduce the product purification cost of and the process energy consumption, thereby improving ecological and economic indicators of deep chemical processing of plant raw materials.

Keywords: plant raw materials, hemicelluloses, xylan, xylose, xylitol, hydrogenation, ruthenium, SBA-15.

References

- Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2021, vol. 14, no. 3, pp. 325–336. DOI: 10.17516/1998-2836-0241.
- Jin X., Hu Z., Wu S., Song T., Yue F., Xiang Z. *Carbohydrate polymers*, 2019, vol. 215, pp. 235–245. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.092.
- Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Garyntseva N.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Malyar Y.N., Ivanov I.P. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-02498-x.
- Ly K.A., Milgrom P., Rothen M. *Pediatric dentistry*, 2006, vol. 28, no. 2, pp. 154–163.
- Ylikahri R. *Advances in Food Research*. Academic Press, 1979, pp. 159–180.
- Schiweck H.B., Albert & Vogel, Roland & Schwarz, Eugen & K, MARKWART & Lüssem, Bernd & Moser, Matthias & Peters, Siegfried & C, DUSAUTOIS & Lefranc-Millot, Catherine & A, CLEMENT. *Sugar Alcohols // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Edition: 7th Edition Chapter: Sugar Alcohols. 2011. DOI: 10.1002/14356007.a25_413.pub2.
- Delgado Arcaño Y., Valmaña García O.D., Mandelli D., Carvalho W.A., Magalhães Pontes L.A. *Catalysis Today*, 2020, vol. 344, pp. 2–14. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.07.060.
- García B., Orozco-Saumell A., López Granados M., Moreno J., Iglesias J. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, vol. 9, no. 44, pp. 14857–14867. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c04957.
- Cheng S., Martínez-Monteagudo S.I. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2019, vol. 14, no. 1. e2275. DOI: 10.1002/apj.2275.
- Hoffer B.W., Crezee E., Mooijman P.R.M., van Langeveld A.D., Kapteijn F., Moulijn J. A. *Catalysis Today*, 2003, vol. 79–80, pp. 35–41. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00040-3.
- Michel C., Gallezot P. *ACS Catalysis*, 2015, vol. 5, no. 7, pp. 4130–4132. DOI: 10.1021/acscatal.5b00707.
- Ahmed M.J., Hameed B.H. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, vol. 96, pp. 341–352. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.11.028.
- Kusserow B., Schimpf S., Claus P. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2003, vol. 345, no. 1-2, pp. 289–299. DOI: 10.1002/adsc.200390024.
- Singh S., Kumar R., Setiabudi H.D., Nanda S., Vo D.-V.N. *Applied Catalysis A: General*, 2018, vol. 559, pp. 57–74. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.04.015.
- Kozlova S.A., Kirik S.D. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, vol. 133, no. 1-3, pp. 124–133. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.04.024.
- Sabbaghi A., Lam F. L. Y., Hu X. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, vol. 409, pp. 69–78. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.08.005.
- Gromov N., Medvedeva T., Panchenko V., Taran O., Timofeeva M., Parmon V. *Catalysis in Industry*, 2023, vol. 15, no. 1, pp. 87–98. DOI: 10.1134/S2070050421010050.
- Gromov N.V., Medvedeva T.B., Rodikova Y.A., Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Taran O.P., Kozhevnikov I.V., Parmon V.N. *Bioresource Technology*, 2021, vol. 319, pp. 124122. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124122.
- Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036. DOI: 10.1021/ja974025i.
- Thunyaratchatanon C., Luengnaruemitchai A., Chaisuwan T., Chollacoop N., Chen S.-Y., Yoshimura Y. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, vol. 253, pp. 18–28.
- Miroshnikova A.V., Sychev V.V., Tarabanko V.E., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Eremina A.O., Kosivtsov Y., Taran O.P. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, vol. 24, no. 14, pp. 11337.
- Ruiz-Matute A.I., Hernández-Hernández O., Rodríguez-Sánchez S., Sanz M. L., Martínez-Castro I. *Journal of chromatography. B. Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 2011, vol. 879, no. 17-18, pp. 1226–1240. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.11.013.

* Corresponding author.

23. Huo L., Wang T., Xuan K., Li L., Pu Y., Li C., Qiao C., Yang H., Bai Y. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 6, pp. 710. DOI: 10.3390/catal11060710.
24. Kwon N.H., Kim M., Jin X., Lim J., Kim I.Y., Lee N.-S., Kim H., Hwang S.-J. *NPG Asia Materials*, 2018, vol. 10, no. 7, pp. 659–669. DOI: 10.1038/s41427-018-0060-3.
25. Baudel H., Abreu C. d., Zaror C. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, vol. 80, no. 2, pp. 230–233. DOI: 10.1002/jctb.1155.
26. Vilcocq L., Paez A., Freitas V. D., Veyre L., Fongarland P., Philippe R. *RSC advances*, 2021, vol. 11, no. 62, pp. 39387–39398. DOI: 10.1039/D1RA08193D.
27. Delgado-Arcañó Y., Mandelli D., Carvalho W.A., Pontes L.A.M. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, vol. 12, no. 9, pp. 5109–5120. DOI: 10.1007/s12649-021-01348-7.

Received October 25, 2023

Accepted October 27, 2023

For citing: Golubkov V.A., Zaitseva Yu.N., Kirik S.D., Eremina A.O., Sychev V.V., Taran O.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 397–405. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230414105.

