

М.Є. Шаранда, С.І. Левицька, С.В. Прудіус, А.М. Милін, В.В. Брей

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОГЕНОЛІЗУ ГЛЮКОЗИ НА Cu-ОКСИДАХ

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail: brei@ukr.net

Дослідження спрямовано на пошук ефективних каталізаторів одержання пропіленгліколю з глюкози як поновлювальної сировини. Вивчено гідрогеноліз 20 % водного розчину глюкози в проточному режимі на мідь-вмісних оксидах при 120–220 °С та 4.0 МПа. Встановлено, що Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ та Cu/MgO-ZrO₂ каталізатори забезпечують 90 % конверсію глюкози з 65–69 % виходом C₂-C₃ поліолів при 180 °С. Максимальна селективність за пропіленгліколем у 64 % досягається на Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторі, де мідь нанесено на дуже основний (H₊ ≤ +27.0) змішаний MgO-ZrO₂ оксид. Обговорюється схема гідрогенолізу глюкози: розкриття піранозного циклу – ізомеризація до фруктози – C3-C4 деконденсація – дегідратація гліцералю – гідрування піривиноградного альдегіду до пропіленгліколю.

Ключові слова: глюкоза, гідрогеноліз, Cu-оксидні каталізатори, пропіленгліколь, етиленгліколь

ВСТУП

Зараз увага багатьох вчених спрямована на дослідження перетворення відновлювальних речовин у хімічні продукти широкого застосування, які традиційно виробляють з нафти, природного газу та вугілля [1–2]. До таких біоресурсів належить глюкоза як найбільш поширений в природі моносахарид. Перспективними напрямками трансформації C₆ вуглеводів вважають [2] дегідратацію їх до оксиметилфурфуролу, окиснення до глюконової і глюкарової кислот, а також гідрогеноліз до C₂–C₃ поліолів.

Етилен- і пропіленгліколі належать до багатотонажних продуктів органічного синтезу, що широко використовують для виробництва полієфірів а також як розчинники, пластифікатори, антифризи та ін. [3]. На відміну від етиленгліколю 1,2-пропандіол є практично нетоксичним, тому його застосовують в фармацевтичній, косметичній, парфумерній та харчовій (добавка E1520) галузях [3]. Основним промисловим способом одержання C₂–C₃ поліолів є гідратація оксидів етилену і пропілену [3]. В останні роки розпочато дослідження гідрогенолізу глюкози з метою одержання етилен- та пропіленгліколю [4–8]. Так, автори [4] показали можливість одержання етиленгліколю з 3 % водного розчину глюкози на композитному

каталізаторі: Ru/C з H₂WO₄. Максимальний вихід (до 50 %) етиленгліколю спостерігали при 200 °С (автоклав, 1000 rpm, 6 МПа H₂). В роботі [5] досліджували трансформацію 0.9 % водного розчину глюкози за умови низького тиску водню (0.4 МПа), поєднуючи металеві (Ru, Rh, Pd, Pt) каталізатори на вуглецевих носіях із рядом кислотних і основних оксидів. При цьому кращий вихід пропіленгліколю (38 %) спостерігали на Ru(5 %)/C – ZnO каталізаторі при 180 °С (автоклав, 20 год, 600–700 rpm) [5].

Автори [6] показали можливість ефективного гідрогенолізу 10 % водного розчину глюкози в проточному реакторі на сульфатованому активованому вугіллі з різним вмістом нанесеної міді (0.5–10 мас. %). Максимальний вихід пропіленгліколю (72.4 %) забезпечував каталізатор 5 % Cu/s-AC при 180 °С, 4 МПа, LHSV = 0.4 год⁻¹ і мольному співвідношенні H₂/глюкоза = 383.

В роботі [7] як каталізатори процесу гідрогенолізу 5 % водного розчину глюкози досліджували перехідні метали (Cu, Ni, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir), нанесені на активоване вугілля. При цьому утворювався ряд продуктів: 1,2-пропандіол, етиленгліколь, сорбітол, 2,5-диметилфуран, 2,5-диметилтетрагідрофуран, гексан та ін., селективність за якими залежала від типу каталізатора та температури реакції. Найбільш селективно глюкоза

перетворювалась у C₂–C₃ поліоли на Pd/C, зокрема, селективність за пропіленгліколем при 160 °C становила до 24 % (4 МПа, H₂/глюкоза = 361, моль, LHSV = 0.2 h⁻¹) [7].

В більшості досліджень гідрогеноліз проводили за температур 160–200 °C і тиску в 4 МПа з використанням доволі розведених (0.6–10 %) розчинів глюкози, що є неприйнятним для практики. Перетворення висококонцентрованого (30 %) розчину глюкози досліджували автори [8] на Cu–Cr каталізаторі (Cu:Cr = 4) в присутності ряду основ: CaCO₃, Ba(OH)₂, KOH, NaOH та Ca(OH)₂, в стаціонарних умовах, змінюючи час (0.5–10 год), температуру (110–240 °C) та тиск водню (4–8 МПа). На основі одержаних результатів авторами запропоновано можливий маршрут реакції, згідно якого без додавання основи глюкоза переважно гідрується до сорбіту, а в присутності основ вступає в реакції ретро-альдольної конденсації, результатом чого є утворення C₂–C₄ поліолів. Найвищий вихід пропіленгліколю (52.8 %) спостерігали при додаванні до реакційної суміші Ca(OH)₂. Для перетворення такого висококонцентрованого розчину було запропоновано двостадійний режим роботи автоклаву: 2 год при 140 °C та 5 год при 220 °C і тиску водню 6 МПа [8].

Таким чином, розробка каталізаторів та пошук оптимальних умов для процесу одержання C₂–C₃ поліолів з концентрованих водних розчинів глюкози залишаються актуальними. В цьому повідомленні наведено результати щодо гідрогенлізу 20 % розчинів глюкози в проточному режимі на мідь-вмісних оксидах. Обговорюються також схеми можливих перетворень глюкози та напівпродуктів гідрогенлізу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез каталізаторів. Як каталізатори було протестовано ряд змішаних оксидів.

MgO–ZrO₂ оксид було синтезовано методом співосадження розчинів Mg(NO₃)₂ і ZrO(NO₃)₂ за методикою, описаною у роботі [9] з фінішною температурою термообробки 600 °C (2 год). Основність зразка становить $H_{\leq} +27.0$, $[B] = 0.7$ ммоль/г.

Каталізатор CuO/MgO–ZrO₂ одержували просочуванням змішаного оксиду MgO–ZrO₂ (фракція 0.5–2 мм) водним розчином нітрату міді з наступною сушкою при 120 °C і

прожарюванням на повітрі при 350 °C протягом 4 год.

Зразки CuO/Al₂O₃, CuO–Cr₂O₃/Al₂O₃ та CuO–CaO–Cr₂O₃/Al₂O₃ з різним вмістом нанесеної фази CuO і Cr₂O₃, а також з додаванням фази CaO, синтезували просочуванням гранульованого γ -Al₂O₃ (виробництво НТЦ «Алвіго», $S_{\text{пит}} = 280$ м²/г; $r_{\text{cp}} = 5.3$ нм; фракція 0.5–2 мм) водним розчином нітрату міді, біхромату амонію та нітрату кальцію у випадку зразка CuO–CaO–Cr₂O₃/Al₂O₃, з подальшою термообробкою при 350 °C (4 год). Концентрація основних центрів зразка CuO–CaO–Cr₂O₃/Al₂O₃ становить $[B] = 1.2$ ммоль/г.

Зразок CuO/SiO₂ одержували просочуванням SiO₂ (виробництво «NewSil», Китай) водним розчином нітрату міді з наступною сушкою при 120 °C і прожарюванням на повітрі при 350 °C протягом 4 год. Вміст нанесеної фази CuO і атомні співвідношення елементів в синтезованих каталізаторах наведено в табл. 1.

Надалі зразки буде позначено як Cu/MgO–ZrO₂, Cu/Al₂O₃, Cu–Cr₂O₃/Al₂O₃ та Cu–CaO–Cr₂O₃/Al₂O₃.

Каталітичний експеримент. Експерименти проводили в реакторі з нержавіючої сталі діаметром 12 мм, обладнаному нагрівачем з терморегулятором, вентилями подачі рідин і газів, сепаратором розділення рідинного і газового потоків і вентилями їх випуску.

Мідь-вмісні каталізатори в кількості 6 см³ попередньо відновлювали в потоці (30 мл/хв) воднево-азотної суміші (об'ємне співвідношення 1:3) протягом 4 год при лінійному підйомі температури від 150 до 230 °C за атмосферного тиску. Далі встановлювали задану температуру в межах 120–220 °C. В реакторі створювали тиск в 4 МПа шляхом подачі 100 % водню з балона. За допомогою хроматографічної помпи Water Systems model 590 в реактор подавали 20 % водний розчин глюкози (Qingdao Dongxiao Enterprise Co., Ltd). Подача розчину становила 0.1–0.4 мл/хв, що відповідало об'ємній швидкості 1–4 год⁻¹. Потік водню становив 20–80 мл/хв. Це відповідало мольному співвідношенню H₂/глюкоза = 8. Для порівняння подавали також водні розчини сорбіту, фруктози, а в окремих випадках – етиленгліколю,

гідроксиацетону, молочної кислоти та гліцерину.

Залишковий вміст глюкози в продуктах визначали йодометричним методом [10]. Конверсію (X , %) глюкози вираховували за різницею її початкової (C_0) і кінцевої (C_k) концентрації.

$$X = 100 \times (C_0 - C_k) / C_0$$

Для ідентифікації продуктів реакції застосовували ^{13}C ЯМР спектроскопію (Bruker Avance 400). Для віднесення спостережуваних ліній використовували базу

даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Кількісний склад летких продуктів перетворення глюкози визначали методом газової хроматографії (Chrom 5, капілярна колонка (30 м) з метилсиліконовою фазою). Було показано, що навіть для відносно розведених (менш ніж 20 %) водних розчинів чутливість цього методу залишається досить високою по відношенню до ацетолу, етилен- та пропіленгліколей.

Таблиця 1. Склад та текстурні параметри застосованих каталізаторів

Позначення каталізатора	Склад	$S_{\text{пнтр}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$r_{\text{ср.нм}}$
Cu/MgO-ZrO ₂	CuO 35% (мас.) Mg:Zr = 7,5	50	0.2	6.9
Cu/Al ₂ O ₃	CuO 45% (мас.), Cu:Al = 1.7	300	0.3	2.0
16Cu-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	CuO 16% (мас.), Cu:Cr = 15:1	200	0.4	5.2
23Cu-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	CuO 23% (мас.), Cu:Cr = 20:1	180	0.4	5.2
Cu-CaO-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	CuO 25% (мас.), Cu:Cr:Ca = 25:1:1	196	0.5	5.4
Cu/SiO ₂	CuO 40% (мас.) Cu:Si = 1.7	120	0.4	14.4
MgO-ZrO ₂	Mg:Zr = 7,5	70	0.25	7.3

Селективність (S_i) вираховували як відношення кількості грам-атомів вуглецю в кожному продукті до кількості грам-атомів вуглецю в частині глюкози, котра зазнала перетворення, за формулою:

$$S_i = 10000(n_i C_i / M_i) / (6 C_0 X / 180)$$

де C_i , M_i , n_i – відповідно концентрація (мас. %) i -го компонента на виході з реактора, молекулярна маса та число атомів вуглецю в молекулі i -го компонента; C_0 – початкова концентрація глюкози на вході в реактор (мас. %), X – конверсія глюкози, (%). Різницю між сумою селективностей визначених компонентів та 100 % у всіх таблицях подано у колонці «Інші».

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми вихідних та відновлених Cu/MgO-ZrO₂ та Cu-Cr₂O₃/Al₂O₃ зразків наведено на рис. 1. Їх порівняння показує, що за описаних умов оксид міді CuO ($2\theta = 32.5^\circ$,

35.5° , 38.7° , 48.7° , 53.5° , 58.2° , 61.5° , 66.2° , 68.1° та 75.53°) повністю відновлюється до металічної міді, характеристичні піки якої реєструються при $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° та 74.1° . Середній розмір кристалітів Cu⁰ після відновлення зразків Cu/MgO-ZrO₂ та Cu-Cr₂O₃/Al₂O₃ становить відповідно 15 і 30 нм.

Раніше [11] нами було досліджено гідрогеноліз сорбіту на каталізаторі Cu/MgO-ZrO₂ при 220 °С. Для порівняння в цій роботі було проведено гідрогеноліз водних розчинів глюкози та фруктози на цьому каталізаторі за різних температур. Результати, наведені в таблиці 2, свідчать, що при 220 °С основними продуктами гідрогенолізу як сорбіту, так і досліджених моноцукрів є пропіленгліколь, етиленгліколь та гліцерин. При цьому конверсія глюкози та фруктози є вищою, ніж сорбіту. Значна конверсія глюкози і фруктози на рівні 45–48 % спостерігається вже при

140 °С, тоді як сорбіт починає перетворюватись лише при 200 °С.

Наведені результати (табл. 2) підтверджують раніше висунуті уявлення [11], що першою стадією гідрогенлізу сорбіту є його дегідрування на металічній міді до глюкози з подальшою ізомеризацією до фруктози. Тому задля одержання C₂-C₃ поліолів доцільно виходити не з сорбіту, а з

глюкози, оскільки вона є найбільш доступним вуглеводом і вихідною сполукою для одержання сорбіту та фруктози. Це також відкриває можливість проводити гідрогенліз при значно нижчій температурі. Тому скринінг каталізаторів для перетворення глюкози в C₂-C₃ поліоли було проведено за температури 180 °С, як в роботах [5–7] (табл. 3).

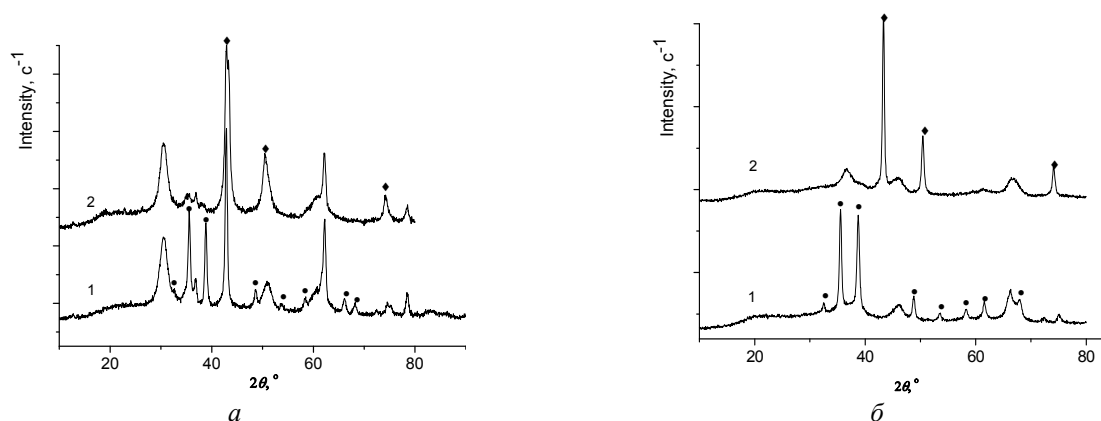


Рис. 1. Дифрактограми зразків Cu/MgO-ZrO₂ (а) і Cu-Cr₂O₃/Al₂O₃ (б) до (1) та після (2) відновлення в потоці водню при 180–230 °С (● – CuO, ◆ – Cu⁰)

Таблиця 2. Продукти перетворення водних (20 %) розчинів вуглеводів на Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторі (1.9 ммоль/Г_{кат}/ГОД, 4 МПа)

Субстрат	Т, °С	Конверсія, %	Селективність, %моль						
			Ет	ПГ	ЕГ	МК	ПК	Гл	Інші
Сорбіт	220	80	4.8	32.6	21.8	20.8	0.0	0.0	19.9
	140	0	0	0	0	0	0	0	0
Глюкоза	220	100	7.7	51.1	8.6	2.6	3.8	5.5	20.7
	140	45	10.6	32.8	14.7	5.1	9.2	14.7	12.9
Фруктоза	220	100	8.0	55.1	8.1	1.5	4.0	4.5	18.9
	140	48	15.5	44.5	10.3	5.1	3.1	6.4	15.0

Ет-етанол, ПГ-пропіленгліколь, ЕГ-етиленгліколь, Гл -гліцерин, МК- молочна кислота, ПК –пропіонова кислота

На MgO-ZrO₂ оксиді, що не містить міді, конверсія глюкози становить лише 30 %, і утворюються переважно гліцерин, гідроксиацетон, 1,3-диоксолани, а також напівацеталі. Нанесення міді на цей оксид спричинює різке зростання конверсії до 88 % і селективності за пропіленгліколем до 48 % (табл. 3).

Відомо, що Cu/Al₂O₃ каталізатор проявляє високу активність в реакціях дегідрування *n*-пентанолу до *n*-пентаналу [12] та гліцерину

до пропіленгліколю [13]. Тому нами були протестовані каталізатори з різною кількістю міді на γ-Al₂O₃ (табл. 3). Збільшення кількості міді приводить до певного зростання конверсії глюкози, проте більш суттєвий вплив спричиняє допування каталізатора хромом і кальцієм (табл. 3). Так, додавання хрому призводить до зростання конверсії з 78 до 82 %, а додаткове введення кальцію – до 91 %. Відомо, що додавання хрому сприяє більш високій дисперсності активної фази

металічної міді на поверхні оксиду алюмінію [12]. Введення кальцію змінює кислотно-основні властивості поверхні алюмінію в бік більшої основності, що змінює маршрут реакції до переважного утворення C₂-C₄ поліолів [8]. Це підтверджується порівнянням результатів перетворення глюкози на

кислотному Cu/SiO₂ та основних Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ та Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторах (табл. 3). Таким чином, кращі виходи C₂-C₃ поліолів у 65–69 % було одержано при застосуванні Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ та Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторів.

Таблиця 3. Конверсія глюкози та селективність за продуктами на синтезованих каталізаторах (180 °С, 4 МПа, 1.5 ммоль/Г_{кат}/год, Н₂/глюкоза = 8, моль)

Каталізатор	Конверсія, %	Селективність, %моль										Вихід C ₂ -C ₃
		Ет	ГА	ПГ	ЕГ	ПК	МК	ЕЛ	Гл	Інші	Сума C ₂ -C ₃	
MgO-ZrO ₂	30	5.3	17.6	0	0	0	5.6	-	44.8	26.7	44.8	13.4
Cu/MgO-ZrO ₂	88	7.1	4.5	49.3	8.6	2.5	1.5	0	16.2	10.3	74.1	65.2
Cu/Al ₂ O ₃	78	6.1	6.8	63	3.8	0	0	7.7	5.6	7	72.4	56.5
16Cu-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	81	12.3	5.9	40.8	6.3	3.6	1.7	0	16.6	12.8	63.7	51.6
23Cu-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	82	19.8	0	37.9	13.2	1.4	0.9	0	14.8	12.0	65.9	54.0
Cu-CaO-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	91	8.4	0	49.7	16.9	4.9	6.4	0	9.6	4.0	76.2	69.3
Cu/SiO ₂	95	5.6	2.4	24.8	0	0	0	0	3.6	63.6	28.4	27.0

Ет-етанол, ГА-гідроксиацетон, ПГ – пропіленгліколь, ЕГ – етиленгліколь, ПК-пропіонова кислота, МК-молочна кислота, ЕЛ – етиллактат, Гл - гліцерин. Дані наведено після 4 годин роботи каталізаторів

Слід зазначити, що при гідрогенолізі глюкози склад продуктів суттєво змінюється впродовж часу роботи каталізатора (рис. 2). При цьому селективність за пропіленгліколем з часом зростає, а за гліцерином і етиленгліколем дещо зменшується. Тому в цій роботі представлено результати, одержані після 4 год роботи каталізатора. В ході експериментів зразки Cu/MgO-ZrO₂ та Cu/CaO-Cr₂O₃-Al₂O₃ відпрацювали більше 50 год при періодичних перервах. Для виходу цих каталізаторів на робочий режим після перерви було достатньо регенерувати їх в потоці водню при 180–200 °С впродовж години.

Конверсія глюкози утримується на рівні 90 % при незначних (0.6–2 ммоль C₆H₁₂O₆/Г_{кат}/год) навантаженнях на каталізатор (табл. 4). При подальшому зростанні навантаження конверсія глюкози суттєво зменшується, селективність за етиленгліколем і гліцерином зростає, а за пропіленгліколем навпаки спадає (табл. 4). Очевидно, це пов'язано з багатостадійністю досліджуваного процесу гідрогенолізу.

При підвищенні температури конверсія глюкози на Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ і Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторах закономірно зростає, а максимальна селективність у 64 % за пропіленгліколем спостерігається при 180 °С на Cu/MgO-ZrO₂ (рис. 3).

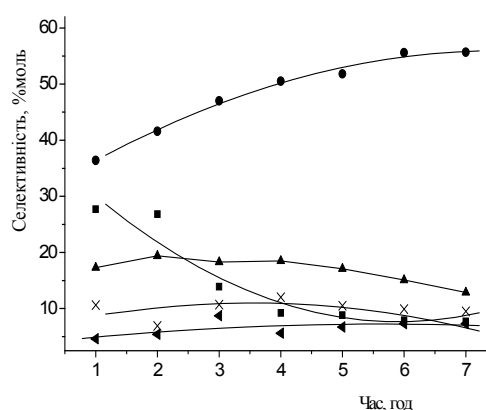


Рис. 2. Селективність за продуктами гідрогенолізу глюкози (20 % розчин) залежно від часу реакції на Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ каталізаторі (● – пропіленгліколь, ■ – етанол, ▲ – етиленгліколь, x – гліцерин, ◀ – молочна кислота) (180 °С, 1.5 ммоль/Г_{кат}/год, 4 МПа)

Продуктивність Cu/MgO-ZrO₂ каталізатора за пропіленгліколем сягає 0.91 ммоль/Г_{кат}/год, за етиленгліколем – 0.48 ммоль/Г_{кат}/год і за

гліцирином – 0.24 ммоль/Г_{кат}/год. Ці дані узгоджуються з результатами, одержаними в роботах [5–7].

Таблиця 4. Залежність конверсії глюкози і селективності за продуктами від навантаження на каталізатор Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ (180 °С, 4 МПа, Н₂/глюкоза = 8, моль)

Навантаження, ммоль/Г _{кат} /год	Конверсія, %	Селективність, % моль						
		ПГ	ЕГ	Гл	Ет	ПК	МК	Інші
0.6	92	60.1	8.6	4.5	8.7	6.6	5.8	5.7
0.8	91	56.6	12.3	5.2	8.5	5.6	6.9	4.9
1.5	90	49.7	16.9	9.6	8.4	4.9	6.4	4.0
1.9	90	47.2	21.9	9.8	6.6	4.5	5.8	4.2
3.1	74	39.8	21.2	10.4	6.7	2.5	4.7	14.7

ПГ – пропіленгліколь, ЕГ – Етиленгліколь, Ет – етанол, Гл – гліцерин, ПК – пропіонова кислота, МК – молочна кислота

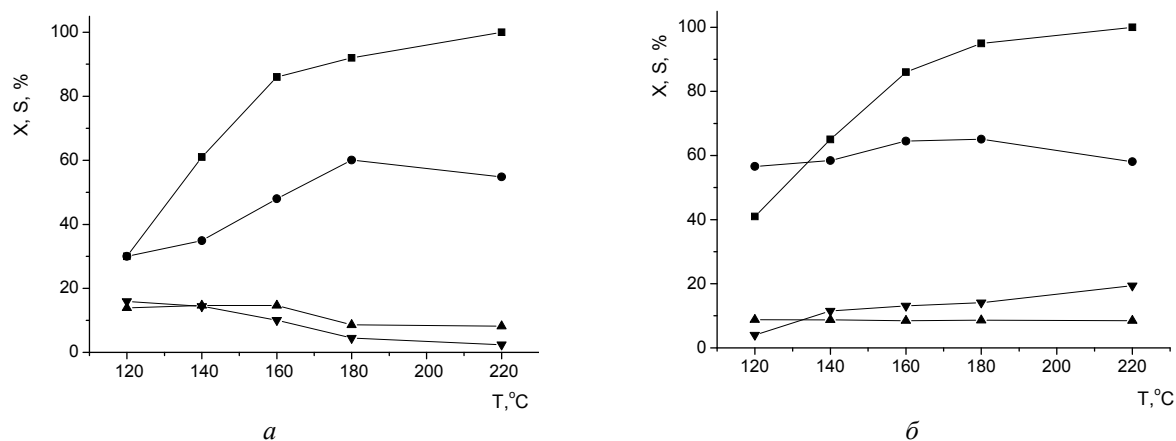


Рис. 3. Залежність конверсії глюкози (X) і селективності (S) за поліолами від температури на Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ (а) та Cu/MgO-ZrO₂ (б) при 4 МПа, 0.6 ммоль/Г_{кат}/год (■ – конверсія глюкози, селективність за: ● – пропіленгліколем, ▲ – етиленгліколем, ▼ – гліцирином)

Інші продукти перетворення глюкози представлені переважно гідроксиацетоном, дигідроксиацетоном, циклічними ацетальми а також смолоподібними речовинами невизначеної будови. Мінімальний вміст цих продуктів спостерігається при 160–180 °С.

Підвищення тиску водню приводить до зростання конверсії глюкози та селективності за пропіленгліколем (рис. 4). Це може пояснюватись зростанням розчинності водню в реакційній суміші – 20 % водному розчині глюкози. Так, згідно [14], розчинність водню у воді майже лінійно залежить від тиску. Лінійно зростає і конверсія глюкози (рис. 4).

В літературі [4-7] інтерпретація результатів гідрогенлізу моноцукрів базується на реакції їх ретроальдольної

конденсації. Пояснення наших результатів пов'язано з реакцією альдольної деконденсації фруктози до гліцералю та дигідроксиацетону [15]. В природі, в біохімічних процесах реакція С3-С4 деконденсації фосфорильованої фруктози каталізується фруктозо-1,6-дифосфат альдолазою, і цей процес є оборотним [15, 16]. Важливим є те, що деконденсації підлягає не більш термодинамічно стабільна циклічна, ацетальна, а відкрита, карбонільна форма фруктози [15, 16]. За даними ¹H ЯМР спектроскопії [17], в 0.18 М водному розчині фруктози при 20 °С рівноважний вміст кето-форми складає лише 0.5 %. Рівноважний вміст альдо-глюкози в розчинах є на порядок нижчим (0.02–0.08 % [15]). Активність

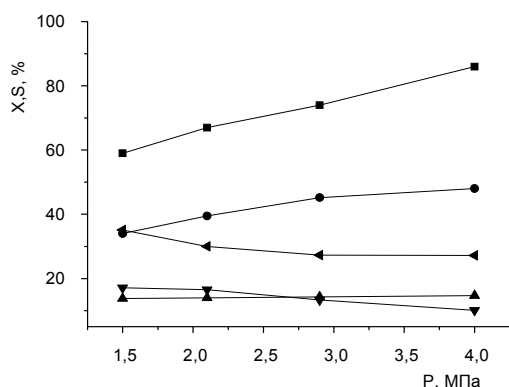
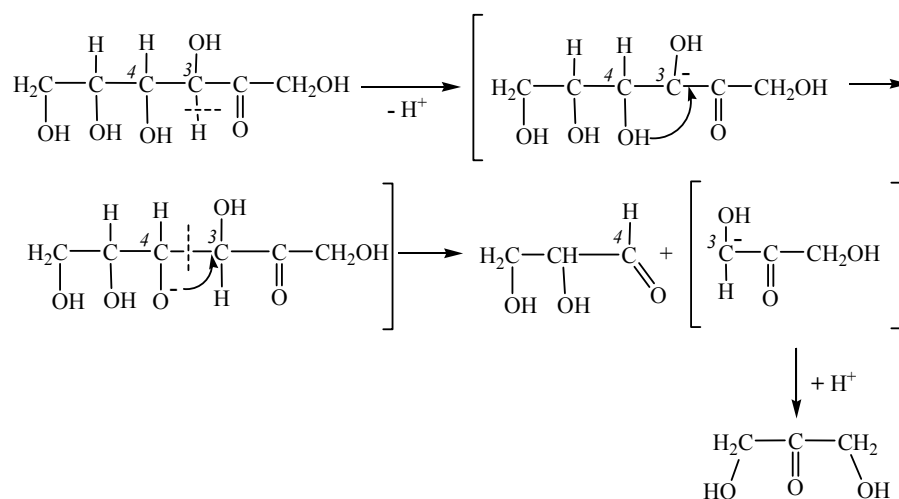


Рис. 4. Конверсія глюкози (■) та селективність за продуктами реакції (● – пропіленгліколь, ▲ – етиленгліколь, ▼ – гліцерин, ◀ – інші продукти) на Cu-Cr-Ca/Al₂O₃ залежно від тиску водню (160 °С, 0.6 ммоль/Г_{кат}/ГОД)

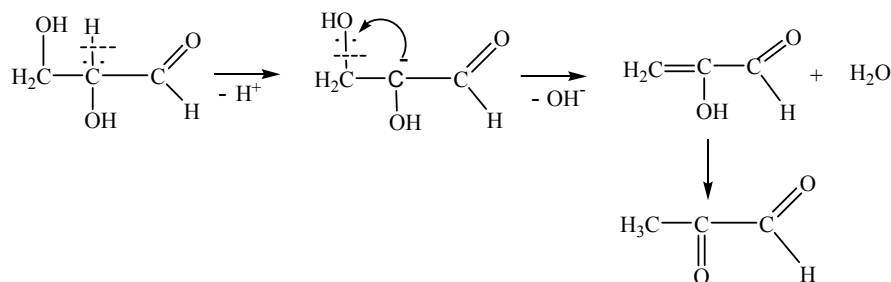
Cu/MgO-ZrO₂ в C3-C4 деконденсації глюкози можна пояснити низкою послідовних реакцій, чотири з яких каталізують основні центри – поверхневі ОН-групи та іони O²⁻. Перша – це розкриття піранозного кільця глюкози, а друга – ізомеризація альдо-глюкози до кето-фруктози на основних центрах каталізатора за відомими механізмами [15]. Очевидно, що утворення відкритої карбонільної форми фруктози є лімітуючою стадією досліджуваного процесу.

Третя реакція – це власне C3-C4 деконденсація кето-фруктози:



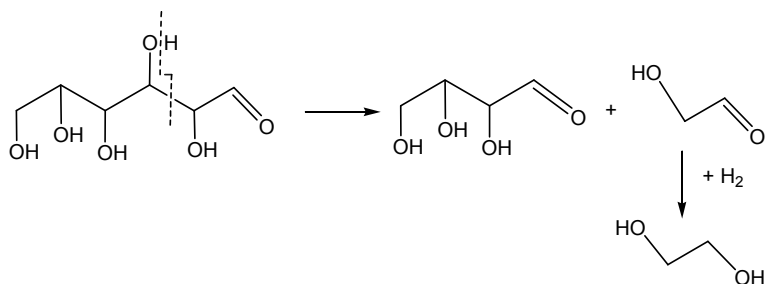
Металічна мідь, нанесена на MgO-ZrO₂, каталізує гідрування продуктів деконденсації глюкози, насамперед, гліцералю до гліцерину. Проте, гліцерин не є основним продуктом (табл. 3, 4). Його вміст становить до 10–15 %, що узгоджується з результатами [18–20] по гідрогенолізу гексоз на мідь-оксидних каталізаторах. Як показує

експеримент, конкурентною, більш вірогідною реакцією є дегідратація гліцеринового альдегіду до пірвіноградного альдегіду з його подальшим гідруванням до пропіленгліколю. Схему четвертої реакції на основних центрах каталізатора – дегідратацію гліцеринового альдегіду можна представити наступним чином [15]:



Далі утворений метилглюксаль послідовно гідрується до гідроксиацетону і пропіленгліколю. Останній є цільовим продуктом досліджуваного процесу.

Іншим цільовим продуктом виступає етиленгліколь, вміст якого збільшується від 8.6 до 21.2 % при підвищенні навантаження на каталізатор від 0.6 до 3.1 ммоль

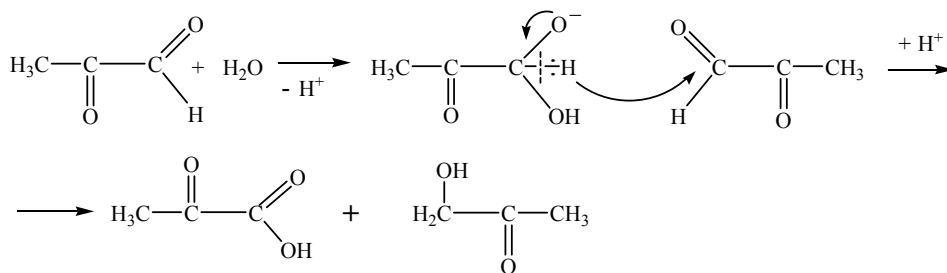


Утворення етиленгліколю свідчить про те, що ізомеризація альдо-глюкози до кето-фруктози перебігає повільніше за реакцію C2-C3 деконденсації альдо-глюкози.

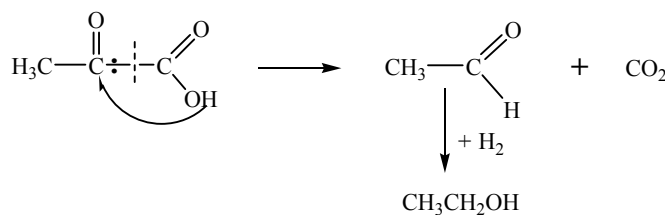
На всіх досліджених каталізаторах ми спостерігали утворення етанолу. На початку експерименту селективність за етанолом може сягати 20 % (табл. 3), але його вміст швидко зменшується (рис. 2). Можна припустити, що в досліджуваному процесі етанол може утворюватись при гідруванні етиленгліколю або декарбоксілюванні молочної і пірвіноградної кислот. Задля цього нами

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$ (табл. 4). При цьому час контакту реакційної суміші з каталізатором зменшується у п'ять разів. Це вказує на те, що глюкоза, яка не встигла ізомеризуватись до фруктози, деконденсується по схемі $\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_2 + \text{C}_4$ з розривом C₂-C₃ зв'язку і утворенням глюксалю, що гідрується до етиленгліколю:

проведено додаткові експерименти з пропусканням 10 % водних розчинів цих сполук через шар каталізатора $\text{Cu}/\text{MgO}-\text{ZrO}_2$ при 160 °C. Як з'ясувалось, етиленгліколь за даних умов майже не гідрується, а молочна кислота повністю зазнає поліконденсації. При цьому етанол практично не утворюється. На відміну від молочної, при 100 % конверсії пірвіноградної кислоти селективність за етанолом становить 72 %. Пірвіноградна кислота може утворюватись в досліджуваному процесі за реакцією Канніцаро з метилглюксалю, як це показано на схемі:



Далі пірвіноградна кислота декарбоксілюється з виділення ацетальдегіду з подальшим його гідруванням до етанолу [15].



Паралельно при конденсації метилглюкозально утворюється гідроксиацетон, який гідрується до пропіленгліколю.

ВИСНОВКИ

Гідрогеноліз водних розчинів глюкози ефективно каталізується при 160–220 °С Cu/MgO-ZrO₂ та Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ оксидами. Основні центри каталізатора забезпечують послідовний перебіг обернених

реакцій розкриття циклічної форми глюкози, ізомеризації альдо-глюкози до кето-фруктози і подальшу її C3-C4 деконденсацію та необоротну дегідратацію утвореного гліцералю до пірвіноградного альдегіду. Гідрування цього ключового напівпродукту на Cu-центрах каталізатора призводить до утворення стабільного пропіленгліколю.

Исследование гидрогенолиза глюкозы на Cu-оксидах

М.Е. Шаранда, С.И. Левицкая, С.В. Прудюс, А.Н. Мылин, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, brei@ukr.net*

Исследование направлено на поиск эффективных катализаторов получения пропиленгликоля из глюкозы, как возобновляемого сырья. Изучен процесс гидрогенолиза 20 % водного раствора глюкозы в проточном режиме на медь-оксидных катализаторах при 120–220 °С и 4.0 МПа. Установлено, что Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ и Cu/MgO-ZrO₂ катализаторы обеспечивают 65–69 % выход C₂-C₃ полиолов при конверсии глюкозы на уровне 90 % при 180 °С. Максимальная селективность по пропиленгликолю (64 %) достигается на Cu/MgO-ZrO₂ катализаторе, где медь нанесена на сильно основной (H₊ ≤ +27.0) смешанный MgO-ZrO₂ оксид. Обсуждается схема гидрогенолиза глюкозы: раскрытие пиранозного цикла – изомеризация до фруктозы – C3-C4 деконденсация – дегидратация глицерала – гидрирование пиривиноградного альдегида до пропиленгликоля.

Ключевые слова: глюкоза, гидрогенолиз, Cu-оксидные катализаторы, пропиленгликоль, этиленгликоль

Study of glucose hydrogenolysis over Cu-oxides

М.Е. Sharanda, S.I. Levytska, S.V. Prudius, A.M. Mylin, V.V. Brei

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, brei@ukr.net*

The investigation deals with search of effective catalysts of propylene glycol obtaining from glucose as renewable raw material. The hydrogenolysis of 20 % aqueous glucose solution in a flow reactor over copper oxide catalysts at 120–220 °С and 4.0 МPa has been studied. It has been found that Cu/MgO-ZrO₂ and Cu-CaO-Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts provide 65–66 % yield of C₂-C₃ polyols at a 90 % glucose conversion at 180 °С. The maximum selectivity for propylene glycol (64 %) is achieved over Cu/MgO-ZrO₂ catalyst where copper is supported on high-basic (H₊ ≤ +27.0) MgO-ZrO₂ mixed oxide. The scheme of glucose hydrogenolysis is discussed: the opening of pyranose ring – isomerization of fructose – C3-C4 decondensation – glycerol dehydration – hydrogenation of pyruvic aldehyde to propylene glycol.

Keywords: glucose, hydrogenolysis, Cu-oxide catalysts, propylene glycol, ethylene glycol

ЛІТЕРАТУРА

1. Кухар В.П. Біоресурси – потенційна сировина для промислового органічного синтезу // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С. 1–15.
2. Zhang X., Wilson K., Lee A. F. Heterogeneously Catalyzed Hydrothermal Processing of C₅–C₆ Sugars // Chem. Rev. – 2016. – V. 116, N 19. – P 12328–12368.
3. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4-th edition, V. 12. – 1991–1998. – P. 353–371.
4. Zhang J., Yang X., Hou B. et al. Comparison of cellobiose and glucose transformation to ethylene glycol // Chin. J. Catal. – 2014. – V. 35, N 11. – P. 1811–1817.
5. Hirano Y., Sagata K., Kita Y. Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures // Appl. Catal. A. – 2015. – V. 502. – P. 1–7.
6. Liang D., Liu C., Deng S. et al. Aqueous phase hydrogenolysis of glucose to 1,2-propanediol over copper catalysts supported by sulfated spherical carbon // Catal. Commun. – 2014. – V. 54. – P. 108–113.
7. Liu C., Zhang C., Liu K. et al. Aqueous-phase hydrogenolysis of glucose to value-added chemicals and biofuels: A comparative study of active metals // Biomass Bioenergy. – 2015. – V. 72. – P. 189–199.
8. Xiao Z., Jin S., Sha G. et al. Two-Step Conversion of Biomass-Derived Glucose with High Concentration over Cu–Cr Catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – V. 53, N 21. – P. 8735–8743.
9. Левицькая С.И., Шустка Д.В., Брей В.В. Этанол из рапсового масла на MgO-ZrO₂ катализаторе с участием н-бутиламина // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 35–38.
10. Беликов В.Г., Вергейчик Е.Н., Годяцкий В.Е. и др. Лабораторные работы по фармацевтической химии: Учебн. пособие для фарм. ин-тов и фарм. фак. мед. ин-тов. – Москва: Высшая школа, 1989. – 375 с.
11. Шаранда М.Є., Левицька С.І., Брей В.В. Конверсія сорбіту в пропіленгліколь на Cu-вмісних оксидах // Катализ и нефтехимия. – 2015. – № 24. – С. 18–22.
12. Liu C., Wang Y., Chu H. et al. Continuous Dehydrogenation of n-Pentanol over a Cr Modified Cu/γ-Al₂O₃-La₂O₃ Catalyst // Chin. J. Chem. – 2014. – V. XX. – P. 1–6.
13. Шаранда М.Є., Сонцев В.М., Прудюс С.В. и др. Превращение глицерина в 1,2-пропандиол на бифункциональных катализаторах // Химия, физика и технология поверхности. – 2012. – Т. 3, № 1. – С. 61–65.
14. Wiebe R., Gaddy V.L., Heins C. Solubility of Hydrogen in Water at 250c from 25 to 1000 Atmospheres. *Ind. Eng. Chem.* – 1932. – V. 24, N 7. – P. 823–825.
15. Неницеску К.Д. Органическая химия. Т. 2. – Москва: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 1047 с.
16. Brovotto M., Gamnara D., Mendez P et al. C-C bond-forming liases in organic synthesis // Chem. Rev. – 2011. – V. 111, N 7. – P. 4346–4403.
17. Barclay T. Ginic-Markovic M., Johnston M. R. et al. Observation of the keto tautomer of D-fructose in D₂O using ¹H NMR spectroscopy // Carbohydr. Res. – 2012. – V. 347, N 1. – P. 136–141.
18. Akiyama M., Sato S., Takahashi R. et al. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure // Appl. Catal. A. – 2009. – V. 371, N 1–2. – P. 60–66.
19. Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A. et al. Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol // J. Catal. – 2010. – V. 269, N 2. – P. 411–420.
20. Schidt S., Tanielyan S.K., Martin N. et al. Selective conversion of glycerol to propylene glycol over fixed bed Raney Cu catalysts // Top. Catal. – 2010. – V. 53, N 15–18. – P. 1214–1216.

REFERENCES

1. Kukhar V.P. Biomass – potential feedstock for chemical industry. *Catalysis and Petrochemistry*. 2007. **15**: 1. [in Ukrainian].
2. Zhang X., Wilson K., Lee A.F. Heterogeneously Catalyzed Hydrothermal Processing of C₅–C₆ Sugars. *Chem. Rev.* 2016. **116**(19): 12328.
3. Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 4-th edition. **12**: 353.
4. Zhang J., Yang X., Hou B., Wang A., Li Z., Wang H., Zhang T. Comparison of cellobiose and glucose transformation to ethylene glycol. *Chin. J. Catal.* 2014. **35**(11): 1811.
5. Hirano Y., Sagata K., Kita Y. Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures. *Appl. Catal. A*. 2015. **502**: 1.
6. Liang D., Liu C., Deng S., Zhu Y., Lv C. Aqueous phase hydrogenolysis of glucose to 1,2-propanediol over copper catalysts supported by sulfated spherical carbon. *Catal. Commun.* 2014. **54**: 108.

7. Liu C., Zhang C., Liu K., Wang Y., Fan G., Sun S., Xu J., Zhu Y., Li Y. Aqueous-phase hydrogenolysis of glucose to value-added chemicals and biofuels: A comparative study of active metals. *Biomass Bioenergy*. 2015. **72**: 189.
8. Xiao Z., Jin S., Sha G., Williams C.T., Changhai Liang C. Two-Step Conversion of Biomass-Derived Glucose with High Concentration over Cu–Cr Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. **53**(21): 8735.
9. Levytska S.I., Shistka D.V., Brei V.V. Ethanolysis of rapeseed oil on MgO-ZrO₂ catalyst in a participation of *n*-butylamine. *Catalysis and Petrochemistry*. 2012. **21**: 35. [in Russian].
10. Belikov V.G., Vergeychik E.N., Godyatskiy V.E. *Laboratory work in pharmaceutical chemistry*. (Moscow: Vysshaya shkola, 1989). [in Russian].
11. Sharanda M.E., Levytska S.I., Brei V.V. Conversion of sorbitol to propylene glycol over Cu-containing oxides. *Catalysis and Petrochemistry*. 2015. **24**: 18. [in Ukrainian].
12. Liu C., Wang Y., Chu H., Qiu M., Niu L., Bai G. Continuous Dehydrogenation of *n*-Pentanol over a Cr Modified Cu/ γ -Al₂O₃-La₂O₃ Catalyst. *Chin. J. Chem.* 2014. **XX**: 1.
13. Sharanda M.E., Sontsev V.M., Prudius S.V., Inshina E.I., Brei V.V. Transformation of glycerol into 1,2-propanediol over the bifunctional catalysts. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2012. **3**(1): 61. [in Russian].
14. Wiebe R., Gaddy V.L., Heins C., Solubility of Hydrogen in Water at 250c from 25 to 1000 Atmospheres. *Ind. Eng. Chem.* 1932. **24**(7): 823.
15. Nenitescu C.D. *Organic chemistry*. V. 2. (Moscow: Inostr. Lit., 1963). [in Russian].
16. Brovotto M., Gamenara D., Mendez P., Seoane G.A. C-C bond-forming liases in organic synthesis. *Chem. Rev.* 2011. **111**(7): 4346.
17. Barclay T., Ginic-Markovic M., Johnston M.R., Cooper P., Petrovsky N. Observation of the keto tautomer of D-fructose in D₂O using ¹H NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 2012. **347**(1): 136.
18. Akiyama M., Sato S., Takahashi R., Inui K., Yokota M. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Appl. Catal. A*. 2009. **371**(1–2): 60.
19. Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A., Jentys A., Lemonidou A.A., Lercher J.A. Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *J. Catal.* 2010. **269**(2): 411.
20. Schidt S., Tanielyan S.K., Martin N., Alvez G., Augustine R.L. Selective conversion of glycerol to propylene glycol over fixed bed Raney Cu catalysts. *Top. Catal.* 2010. **53**(15–18): 1214.

Надійшла 17.10.2017, прийнята 24.04.2018