

ГИДРИРОВАНИЕ ГЛЮКОЗЫ ДО СОРБИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М.Е. Григорьев, А.И. Королёв

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
г. Тверь*

Показана возможность использования биметаллических каталитических систем в процессе гидрирования D-глюкозы до D-сорбита. В качестве металлов-промотеров рутениевого катализатора использовались Ni, Co, Cu, Zn. Носителем каталитически активных частиц служил сверхсшитый полистирол марки MN 100. Все катализаторы показали активность в процессе гидрирования. Селективность по сорбиту составила 99,9%. Для характеристики их каталитической активности были рассчитаны значения приведенной скорости. Исходя из значений конверсии и приведенной скорости установлено, что лучшим промотирующим действием обладает кобальт. Его введение увеличивает активность 3% Ru/MN 100 в 8,4 раза. Проведенное так же исследование 3% Ru/MN 100 и 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co методом низкотемпературной адсорбции азота показало увеличение удельной площади поверхности и удельного объема микропор рутений содержащего катализатора при введении в него кобальта. На основании чего было сделано предположение о повышении пористости каталитической системы 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, гидрирование глюкозы, сорбит.

Общеизвестно, что большинство моносахаридов, как и многие углеводы, применяются для получения широкого спектра органических веществ, и прежде всего многоатомных спиртов – полиолов, используемых во многих отраслях промышленности. Многоатомные спирты получают путем каталитического гидрирования водных растворов углеводов. Среди многоатомных спиртов особый интерес представляют продукты гидрирования и гидрогенолиза моно- и дисахаридов. У многих из этих соединений обнаружена высокая биологическая активность, некоторые из них нашли применение в медицинской практике (например, сорбит). Кроме того, многоатомные спирты обладают широким спектром прикладных свойств, они находят применение в производстве лаков, олиф, смол, антифризов, косметике, взрывчатых веществ, ПАВ и т.д. [1]

Для этого применяют различные гетерогенные катализаторы, которые не всегда обладают высокой химической стойкостью – это приводит к быстрой дезактивации катализатора и загрязнения раствора полиола ионами каталитически активного металла или продуктами разрушения носителя. Это усложняет каталитический способ получения полиолов, так как требует дополнительного технологического оборудования по очистке целевого продукта, кроме того, быстрая дезактивация катализатора способствует дополнительным экономическим затратам. Так, в настоящее время, для процесса гидрирования глюкозы используют в основном никелевые и рутениевые каталитические системы [2-5], при этом рутениевые катализаторы более активные, чем никелевые. Однако, рутений является не дешевым металлом, поэтому встает вопрос об увеличении активности рутениевого катализатора без повышения массового содержания рутения в нем. Для этих целей обычно используют различные подложки, а так же металлы-промоторы [6]. Второй металл способен влиять как на стабильность катализатора, так и на его активность путем непосредственного взаимодействия с металлосодержащей активной фазой или на распределение этой фазы в самом носителе. Поэтому получение активного биметаллического катализатора является одной из актуальных задач прикладного гетерогенного катализа.

Материал и метод исследования

Объект исследования – рутений содержащие гетерогенные катализаторы, восстановленный в токе водорода при 300 °С в течение 3 часов, – Ru/СПСМН 100, 3% Ru/MN 100 – 0.1% Zn, 3% Ru/MN 100 – 0.1% Cu, 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co и 3% Ru/MN 100 – 0.1% Ni.

Методика гидрирования глюкозы в периодическом реакторе. Навеску катализатора вносили через боковой штуцер в автоклав, затем подлили воду объемом $35 \cdot 10^{-3}$ л через загрузочную камеру при поднятой запорной игле так, чтобы она попала в рабочую полость реактора. Раствор субстрата, заливали в загрузочную камеру при опущенной запорной игле. Общий объем жидкой фракции составлял $50 \cdot 10^{-3}$ л. Реактор герметизировали и 3 раза производили продувку водородом. Давление водорода в системе доводили до рабочего. Нагревали автоклав с помощью термостата до необходимой температуры. Образовавшийся избыток водорода осторожно стравливали. Затем путем встряхивания в течение 30 мин при заданной температуре осуществляли насыщение катализатора водородом. По окончании указанного времени встряхивание завершали, раствор субстрата из загрузочной камеры путем поднятия запорной иглы вводили в автоклав и вновь включали перемешивание. В процессе гидрирования проводили отбор проб катализата на анализ через определенные промежутки времени.

Анализ катализата осуществляли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. С этой целью была использована колонка Repregel – H (500x10 мм, число теоретических тарелок 160 000) и рефрактометрический детектор.

Определение удельной поверхности и пористости осуществлялось на приборах:

1. Анализатор площади поверхности и распределения пор по размерам: BECMANCOULTER™SA 3100™ (COULTERCORPORATION, Miami, Florida);

2. Прибор подготовка образца: BECMAN COULTER™ SA-PREP™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida).

Образец помещается в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливается в прибор подготовки образца SA-PREP™. Параметры пробоподготовки: температура 120⁰С; газ-носитель – азот; время подготовки 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждается и взвешивается, а затем переносится в аналитический порт прибора BECMANCOULTER™SA 3100™.

Результаты

В работе были использованы рутений-содержащие катализаторы для гидрирования глюкозы до сорбита. В качестве подложки для каталитически активного металла – Ru был применен сверхсшитый полистирол марки MN 100, металлами – промотерами служили Zn, Cu, Ni, Co. Теоретическое содержание рутения в катализаторах 3%, металлов-промоторов – 0,1%.

При кинетическом тестировании катализаторов (3% Ru/MN 100 – 0.1% Zn, 3% Ru/MN 100 – 0.1% Cu, 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co и 3% Ru/MN 100 – 0.1% Ni) были получены конверсионные кривые, которые представлены на рисунке 1.

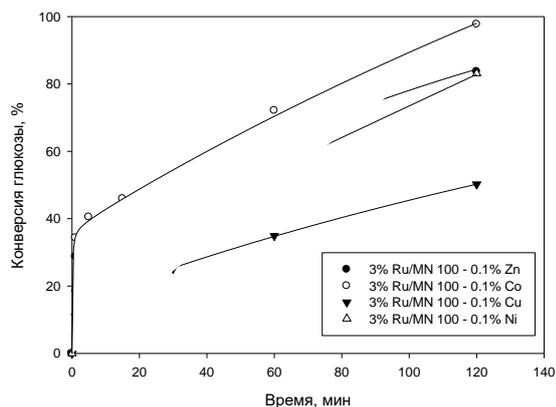


Рис. 1. Конверсия глюкозы при использовании различных рутений-содержащих катализаторов

Условия эксперимента: начальная концентрация глюкозы 0,4 моль/л, масса катализатора 0,4 г., температура 120 °С, парциальное давление водорода 40 атм, время насыщения катализатора в водной среде водородом при рабочей температуре и давлении 30 мин.

Как видно из рисунка 1, все катализаторы проявляют каталитическую активность, на что указывает увеличение конверсии глюкозы с течением времени. При этом процесс гидрирования происходит с высоким выходом сорбита, селективность по сорбиту составляет 99%.

Для оценки активности каталитических систем было рассчитано значение приведенной скорости W по формуле

$$W_{K,\%} = \frac{V_{\text{продукт}}}{V_{Me} \cdot \tau},$$

где $W_{K,\%}$ – число моль прореагировавшего субстрата на моль рутения в единицу времени, моль суб./ (моль Ru·с⁻¹);

$V_{\text{продукт}}$ – количество израсходованного субстрата за время τ , моль/л;

V_{Me} – количество металла – катализатора (Ru), моль/л;

τ – время проведения процесса, с;

K – конверсия субстрата, %.

Значения приведенной скорости при 10% конверсии глюкозы, а также конверсии и селективности приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения приведенной скорости гидрирования глюкозы, конверсии и селективности при использовании различных рутений содержащих каталитических систем

Катализатор	$W_{10\%}$, моль суб./ (моль Ru·с ⁻¹)	Конверсия, %	Селективность, %
3% Ru/MN 100 – 0.1% Zn	1,60	83,7	99,9
3% Ru/MN 100 – 0.1% Cu	0,35	50,2	99,9
3% Ru/MN 100 – 0.1% Co	1,85	97,7	99,9
3% Ru/MN 100 – 0.1% Ni	0,83	83,1	99,9

Как видно из табл. 1 применение всех катализаторов обеспечивает высокие показатели селективности по сорбиту, при этом наибольшая конверсия наблюдается при использовании 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co и 3% Ru/MN 100 – 0.1% Zn, для них так же отмечаются высокие значения приведенной скорости.

Основываясь на значениях конверсии глюкозы и влиянию металлов-промоторов на активность рутений содержащей каталитической системы, их можно расположить в ряд по убыванию промотирующего действия на рутениевый катализатор



Как видно из данных таблицы 1, наибольшим промотирующим действием на рутениевый катализатор обладает кобальт.

Для установление как влияет кобальт на рутениевый катализатор был проведен кинетический эксперимент с 3% Ru/MN 100 (без металла-промотора) при одних и тех же условиях (начальная концентрация глюкозы 0,4 моль/л, масса катализатора 0,4 г., температура 120 °С, парциальное давление водорода 40 атм, время насыщения катализатора в водной среде водородом при рабочей температуре и давлении 30 мин). Полученные данные приведены на рисунке 2.

Использование Co в качестве промотора повышает активность катализатора и позволяет получить более высокую конверсию глюкозы. Значение приведенной скорости при 10% конверсии для 3% Ru/MN 100 составляет 0,22 моль суб./ (моль Ru·с⁻¹), что в 8,4 раза меньше, чем для 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co. Конверсия глюкозы на 120 минуте составляет 97,7% при применении 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co и 87,8% – для 3% Ru/MN 100. Селективность по сорбиту для обоих катализаторов составила 99,9%.

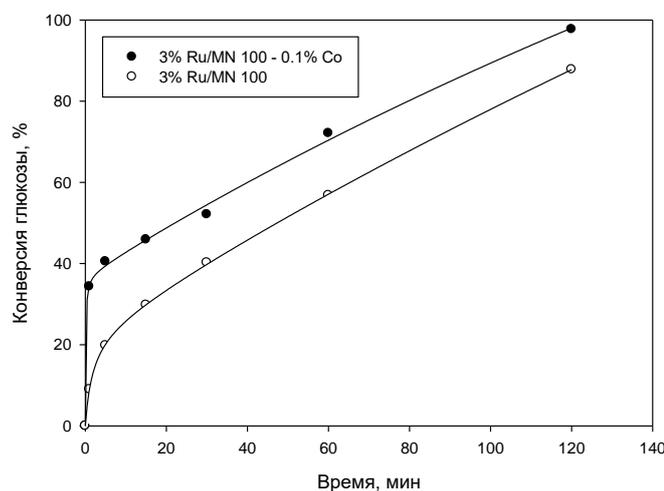


Рис. 2. Зависимость конверсии глюкозы от времени при использовании катализаторов 3% Ru/MN 100 и 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co

Кроме кинетических исследований был проведен анализ катализаторов 3% Ru/MN 100 и 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co методом низкотемпературной адсорбции азота. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2
Текстурные характеристики рутений содержащих катализаторов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г (модель БЭТ)	$S_{уд}$ микропор, м ² /г (модель <i>t</i> - plot)	Удельный объем микропор, мл/г
3% Ru/MN 100	709	534	0,24
3% Ru/MN 100 – 0.1% Co	852	634	0,28

По данным низкотемпературной адсорбции азота характер пористости данных катализаторов обусловлен природой носителя (MN100). Представленные катализаторы (таб. 2) являются микропористыми. При введении кобальта в катализатор происходит увеличение удельной площади поверхности по сравнению с 3% Ru/MN 100 в 1,2 раза, так же установлено изменение удельной площади поверхности микропор и их объема примерно в 1,2 раза. Это возможно объяснить тем, что при введении кобальта происходит перераспределение частиц активной фазы катализатора, благодаря чему создается дополнительная пористость. Увеличение удельной площади поверхности и объема микропор, вероятно, повышает доступность каталитических центров, расположенных внутри полимера MN100 – это положительным образом сказывается на активности катализатора 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co (рис. 2).

Заключение

Представленные результаты кинетического тестирования каталитических систем – 3% Ru/MN 100 – 0.1% Zn, 3% Ru/MN 100 – 0.1% Cu, 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co и 3% Ru/MN 100 – 0.1% Ni – показывают, что все биметаллические катализаторы проявляют активность в гидрировании глюкозы и способны проводить процесс с селективностью по сорбиту около 100%. Наилучшем промотером является кобальт, который увеличивает активность катализатора в 8,4 раза по сравнению с 3% Ru/MN 100. Данные, полученные для 3% Ru/MN 100 и 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co методом низкотемпературной адсорбции азота позволили предположить, что повышение активности катализатора 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co связано с повышением пористости каталитической системы и

доступностью каталитических центров, расположенных внутри носителя.

Список литературы

1. K van Gorp, E. Boerman, C.V.Cavenaghi, P.H. Berben // *Catalysis Today*. 1999.Vol.52, Is.2-3, P.349-361
2. A. Müller, G. Hilpmann, S. Haase, R. Lange // *Chem. Eng. Technol.* 2017. Vol. 40, Is. 11, P. 2113-2122
3. R. Rodiansono, M. Astuti, D. R.Mujiyanti, and S. Uripto, // *Indonesian Journal of Chemistry*. 2019. Vol.19, Is.1, P. 183-190
4. Sulman E., Doluda V., Matveeva V., Grigorev M., Sulman M., Bykov A. // *Chemical Engineering Transactions*.2016.Vol.52, P. 673-678
5. R.Geyer, P. Kraak, A. Pachulski, R.Schödel // *ChemieIngenieurTechnik*. 2012. Vol. 84, Is. 4, P.513-516
6. Yang Fu, Lipeng Ding, Michael L. Singleton, Hosni Idrissi, Sophie Hermans // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021.Vol. 288

Об авторах:

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: GE.Max2015@yandex.ru.

КОРОЛЁВ Александр Игоревич – магистр 2-го года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: sander.kor@mail.ru

HYDROGENATION OF GLUCOSE TO SORBITOL USING BIMETALLIC CATALYSTS

M.E. Grigoriev, A.I. Korolev

Tver State Technical University, Tver

The article shows the possibility of using bimetallic catalytic systems in the process of hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol. Ni, Co, Cu, and Zn were used as promoter metals for the ruthenium catalyst. The carrier of the catalytically active particles was hyper-crosslinked polystyrene MN 100. All catalysts showed activity in the hydrogenation process. Selectivity for sorbitol was 99.9%. To characterize their catalytic activity, the reduced rates were calculated. Based on the conversion values and the reduced speed, it was found that cobalt has the best promoting effect. Its introduction increases the activity of 3% Ru/MN 100 by 8.4 times. The same study of

3% Ru/MN 100 and 3% Ru/MN 100 – 0.1% with the method of low-temperature nitrogen adsorption showed an increase in the specific surface area and specific volume of micropores of a ruthenium-containing catalyst with the introduction of cobalt into it. Based on this, an assumption was made about an increase in the porosity of the catalytic system 3% Ru/MN 100 – 0.1% Co.

Keywords: *bimetallic catalysts, glucose hydrogenation, sorbitol.*

Дата поступления в редакцию: 07.11.2023.

Дата принятия в печать: 29.11.2023.