

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ, ПРОВОДИМОГО В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

А.В. Грипенко, М.Е. Григорьев, Л.С. Кузнецова

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

Гидрирование моносахаридов – один из наиболее значимых промышленных процессов в химической отрасли. Так, каталитическая гидрогенизация глюкозы приводит к образованию сорбита – ценного промышленного продукта, используемого в медицине, пищевой отрасли, а также в синтезе аскорбиновой кислоты. При этом гидрирование часто проводят в периодических условиях, что не дает возможность получать больших объемов сорбита. Данная проблема может быть решена при замене периодического процесса на непрерывный. Для этого необходимо изучить влияния различных факторов на процесс непрерывного гидрирования, и особенно температуры. В данной работе исследуется влияния температуры на эффективность гидрирования глюкозы (конверсию глюкозы) и селективность по сорбиту. Показано, что повышение температуры увеличивает конверсию глюкозы, но отрицательно сказывается на селективности по сорбиту. При этом повышение объемной скорости потока раствора глюкозы уменьшает конверсию, что связано с сокращением времени контакта глюкозы с катализатором.

**Ключевые слова:** гидрирование, глюкозы, сорбит, реактор проточного типа, катализатор.

В 2004 году Министерство энергетики США [1] отнесло сорбит к одно из 12 наиболее важных химических веществ, которые могут быть получены из биомассы. Сорбит возможно переработать в алканы, необходимые для получения жидкого биотоплива [2]. Сложные эфиры и другие производные сорбита также являются важными субстратами и промежуточными продуктами в косметической и фармацевтической индустрии, причем сорбит широко используется как заменитель сахара в пищевой промышленности и производстве напитков [3]. Сорбит является основным продуктом гидрирования глюкозы [1]. Данный процесс осуществляется в реакторе периодического действия, что не всегда экономически целесообразно, так как сорбит – крупнотоннажный продукт и требует больших объемов производств. Непрерывное гидрирование с использованием неподвижного слоя катализатора является приемлемой альтернативой периодической технологии

гидрирования углеводов [4–7]. Для этого обычно изучают процесс гидрогенизации с использованием модельного катализатора; устанавливают влияния различных факторов на процесс непрерывного гидрирования, и прежде всего температуры.

В данной работе исследуются влияния температуры на конверсию глюкозы и селективность по сорбиту в каталитическом гидрировании глюкозы с использованием модельной каталитической системы – Ru/C. В качестве носителя активного металла был использован один из наиболее распространенных материалов – углерод, который в отличие от SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает высокой химической инертностью.

Синтез катализатора Ru/C проводился методом пропитки. В качестве носителя использовался твердый углеродный материал (удельная площадь поверхности по модели БЭТ 1049 м<sup>2</sup>/г, микро-мезопористый носитель с преобладанием микропор), размер частиц которого был от 0,5 до 1 мм. Углеродный носитель был пропитан водным раствором соли RuOHCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, затем обработан раствором NaOH и перекиси водорода, отмыт до нейтрального pH и высушен при 60<sup>0</sup>C. Приготовленная каталитическая система была выдержана при 300<sup>0</sup>C в токе водорода 2 часа при атмосферном давлении.

Процесс гидрирования проводили следующим образом: до начала гидрирования процесс был выведен на рабочий режим при постоянном пропускании воды и водорода, т.е. катализатор при рабочей температуре и давлении находился в водной среде насыщенной водородом. Далее растворитель был заменен на водный раствор глюкозы, который жидкостным насосом подавали в смеситель, куда одновременно поступал водород; после смесителя газожидкостная смесь втекала в заполненный катализатором трубчатый реактор, который имел рубашку для обогрева; из реактора раствор подавался через регулятор давления в мерный цилиндр, который необходим для измерения расхода жидкого раствора. На жидкостной магистрали (до смесителя) расположен датчик давления. Для измерения и установления входящего давления водорода на газовой магистрали установлен манометр, а также электронный расходомер, показывающий приведенный к нормальным условиям объемный расход водорода (размерность – нмл/мин).

В процессе проведения экспериментов отбирались пробы, которые анализировались методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для этого использовался рефрактометрический детектор. Разделение катализатана фракции осуществлялось с помощью колонки Reprogel – H (500x10 мм, число теоретических тарелок 160000), которая была термостатированна при 37<sup>0</sup>C. Скорость потока элюента – подкисленного серной кислотой бидистиллята – 0,5 мл/мин

В качестве реактора был использован реактор трубчатой формы, имеющий следующие характеристики: длина трубки 120 мм, внутренний

диаметр 4,5 мм, объем 2 мл, имеется 3 отверстия для термопар, расположенных перпендикулярно реактору.

Эксперименты проводились при давлении – на выходящей магистрали после реактора – 10 бар, объемная скорость потока водорода 20 нмл/мин, концентрация раствора глюкозы 0,1 моль/л, температура варьировалась от 92 до 120 °С. В ходе опыта изменяли объемную скорость потока раствора глюкозы; при каждой скорости потока отбирали пробы для анализа и определяли когда процесс выйдет на стационарный режим. В качестве примера на рисунке 1 изображен график, отражающий постоянства конверсии глюкозы от времени проведения процесса. На представленном рисунке видно, что с увеличением времени проведения опыта конверсия глюкозы увеличивается, после чего выходит на «плато» (при 24,9%) – свидетельствует о переходе процесса гидрирования в стационарный режим при данных условиях.

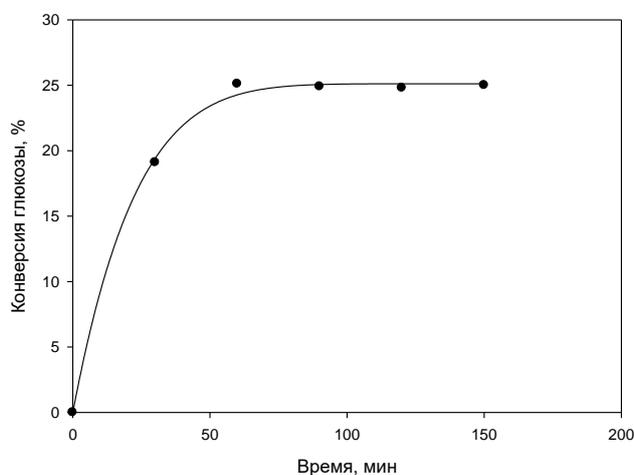


Рис. 1. Зависимость конверсии глюкозы от времени (объемный расход раствора глюкозы 1,37 мл/мин, температура 92 °С)

Большое время выхода процесса на стационарный режим связано, скорее всего, с тем, что в начале процесса гидрирования продолжалось уплотнение катализатора за счет входного давления, а также влиянием дошедшего до катализатора раствора глюкозы. При этом происходит не только восстановление оксида рутения до рутения в активной фазе, но и стабилизацией активных частиц каталитической фазы под влиянием глюкозы [8]. Подобные зависимости были получены для разных объемных расходов раствора глюкозы ( $V_{p-р\text{ гл}}$ ) для каждой из температур. Полученные таким способом значения конверсии и рассчитанные значения селективности по сорбиту были сведены в таблицу. Как видно из данной таблицы повышение температуры увеличивает конверсию

глюкозы при близких  $V_{p-гг}$ ; такое влияние температуры характерно для большинства реакций гидрирования. При этом происходит постепенное уменьшение селективности по сорбиту, что можно объяснить интенсификацией скоростей побочных реакций. С увеличением  $V_{p-гг}$  происходит повышение селективности по сорбиту, что можно объяснить меньшим временем контакта глюкозы и сорбита с неподвижным слоем катализатора.

Таблица  
Значения конверсии глюкозы от температуры при разной объемной скорости потока раствора (стационарный режим проведения процесса гидрирования)

Температура, °С	$V_{p-гг}$ , мл/мин	Конверсия глюкозы, %	Селективность по сорбиту, %
92	1,37	24,9	99,9
	1,92	22,2	99,9
	2,7	18,1	99,9
	3,44	14,2	99,9
100	1,35	26,5	98,0
	1,89	24,3	98,5
	2,68	19,1	99,2
	3,44	15,3	99,7
110	1,39	30,4	96,5
	1,89	27,1	97,5
	2,68	22,2	99,0
	3,46	18,3	99,5
120	1,38	34,7	93,8
	1,87	32	96,3
	2,66	25,3	97,7
	3,46	20,6	97,3

На основании данных таблицы был построен график изменения конверсии глюкозы от величины обратной объемной скорости потока (рис. 2). Данный график показывает, что с увеличением объемной скорости потока происходит снижение конверсии глюкозы, так как уменьшается время контакта глюкозы с неподвижным слоем катализатора.

Из графика (рис. 2) были найдены значения  $V_{p-гг}$ , отвечающие одной и той же степени конверсии – 20%. Это необходимо для нахождения кажущейся энергии активации. Для этого была построена зависимость  $\ln V_{p-гг}$  от  $1/T$  (рис. 3).

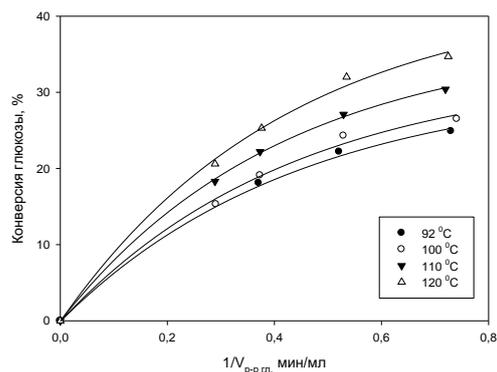


Рис. 2. Зависимость конверсии глюкозы от величины обратной объемной скорости потока раствора глюкозы

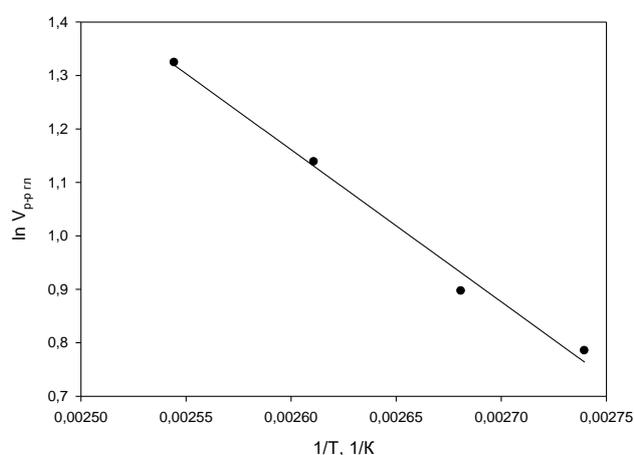


Рис. 3. Зависимость  $\ln V_{r-p,gl}$  от  $1/T$

Данная зависимость позволила вычислить кажущуюся энергию активации каталитического гидрирования глюкозы, значение которой составило 24 кДж/моль. Данное значение кажущейся энергии активации показывает, что реакция протекает, возможно, в диффузионно-кинетическом режиме.

В результате выполнения исследования по влиянию температуры на процесс гидрирования глюкозы до сорбита, проводимый в проточном реакторе можно сделать следующие выводы: 1) температура проведения процесса оказывает существенное влияние на эффективность гидрирования глюкозы; 2) увеличение температуры способствует повышению конверсии, но снижает селективность по продукту; 3) возрастание объемной скорости потока раствора глюкозы отрицательно сказывается на конверсии, что связано с уменьшением времени контакта глюкозы с катализатором; 4) с увеличением  $V_{r-p,gl}$  происходит повышение селективности по сорбиту, что можно объяснить

меньшим временем контакта глюкозы и сорбита с неподвижным слоем катализатора; 5) на основании экспериментальных данных рассчитана кажущуюся энергию активации, значение которой составило 24 кДж/моль.

#### **Список литературы**

1. Werpy T., Petersen G. // Top Value Added Chemicals from Biomass. 2004. V. 1. P. 1 – 76.
2. Vilcocq, L., Cabiac, A., Espécel, C., Guillon, E. and Duprez, D. // Oil & Gas Science and Technology. 2013. V. 68, P. 841 – 860.
3. Zhang X., Durndell L.J., Isaacs M.A., Parlett C.M.A., Lee A.F., Wilson K. // ACS Catalysis. 2016, V. 6. P. 7409 – 7417.
4. Victor A. Sifontes H., Daniel E. Rivero M., Anne-Riikka R. // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. 2016.V. 109. P. 1 – 10.
5. Aho A., Roggan S., Eränen K., Salmi T., Murzin D. Y. //Catalysis Science &Technology. 2015. V. 5. P. 953–959.
6. Kilpiö T., Aho A., MurzinD., Salmi T. //Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. V.52. P. 7690–7703.
7. Gallezot P., Nicolaus N., Flèche G., Fuertes P., Perrard A. // Journal of Catalysis. 1998. V. 180. P. 51–55.
8. Erin P. M., William C. K., Vladimir O., Robert J. D. // Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110. P. 7869-7876.

#### *Об авторах:*

ГРИПЕНКО Анастасия Викторовна – магистр 2-го года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: pearlthebest@rambler.ru.

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: GE.Max2015@yandex.ru.

КУЗНЕЦОВА Любовь Сергеевна – магистр 2-го года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: hapatinik@mail.ru.

## **INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PROCESS**

## OF CATALYTIC HYDROGENATION OF GLUCOSE CARRIED OUT IN A FLOW REACTOR

**A.V. Gripenko, M.E. Grigoriev, L.S. Kuznetsova**

Tver State Technical University, Tver

Hydrogenation of monosaccharides is one of the most significant industrial processes in the chemical industry. Thus, the catalytic hydrogenation of glucose leads to the formation of sorbitol, a valuable industrial product used in medicine, the food industry, and also in the synthesis of ascorbic acid. In this case, hydrogenation is often carried out under batch conditions, which does not make it possible to obtain large volumes of sorbitol. This problem can be solved by replacing the batch process with a continuous one. To do this, it is necessary to study the influence of various factors on the process of continuous hydrogenation, and especially temperature. This work examines the influence of temperature on the efficiency of glucose hydrogenation (glucose conversion) and sorbitol selectivity. It has been shown that increasing temperature increases glucose conversion, but has a negative effect on sorbitol selectivity. At the same time, an increase in the volumetric flow rate of the glucose solution reduces the conversion, which is associated with a reduction in the time of contact of glucose with the catalyst.

**Keywords:** *hydrogenation, glucose, sorbitol, flow reactor, catalyst.*

Дата поступления в редакцию: 07.02.2024.

Дата принятия в печать: 21.02.2024.