

УДК 544.478.1

DOI 10.26456/vtchem2021.3.5

## **ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ КАТАЛИЗАТОРА Ru/СПС MN 100 И ЕГО АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ КСИЛОЗЫ И ЛАКТОЗЫ**

**М.Е. Григорьев, Р.В. Бровко, Е.О. Долуда**

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

В работе рассмотрена возможность использования ультразвука при получении рутений содержащей каталитической системы Ru/СПС MN 100. Проведено кинетическое тестирование данного катализатора и сравнение его активности с таким же катализатором, но синтезированным без использования ультразвука, в процессе гидрирования ксилозы и лактозы до соответствующих полиолов – ксилита и лактита. Процесс гидрирования осуществлялся в реакторе периодического и непрерывного действия при оптимальных условиях (температуре, концентрации моно- и дисахарида, парциальном давлении водорода, скорости подачи водного раствора ксилозы и лактозы и скорости подачи водорода). Установлено, что ультразвуковая обработка рутениевого катализатора способствует повышению его активности, что отражается на увеличении конверсии моно- и дисахарида при проведении процесса в периодических условиях, при этом практически не происходит изменения конверсии субстратов при их гидрировании в реакторе проточного типа.

**Ключевые слова:** ультразвук, катализатор Ru/СПС MN 100, гидрирование, лактоза, ксилоза.

Реакции гидрирования имеют большое значение для получения промышленно значимых продуктов. Примером гидрирования является процесс получения различных полиолов в промышленных масштабах, из соответствующих моно- и дисахаридов или их смесей [1 – 3]. Полиолы широко используются в химической и пищевой промышленности. Они входят в состав пищевых продуктов, зубных паст, косметических изделий, из них получают различные химические вещества (низкомолекулярные гликоли, нитросорбит, синтетические смолы и др.). Среди полиолов, кроме сорбита, наиболее востребованы ксилит и лактит.

В 2000 году рынок ксилита составил 200 миллионов долларов, при этом спрос в Европе и остальном мире значительно превышал объемы производства. Среднегодовой темп роста объемов производства до 2007 года составлял 15 %. Он продолжает расти во всем мире и в настоящее время оценивается более 537 миллионов долларов в год. Азиатские страны производят 50 % всего мирового объема ксилита.

Так, китайская компания Futaste в настоящее время производит около 35 000 наименований продукции тонн в год, а также 20 000 тонн ксилозы и других видов сахарозаменителей. Цены на ксилит в настоящее время варьируются от 4 до 5 долларов США/кг. Окончательная стоимость продукта варьируется и зависит от стоимости сырья и транспортных расходов, которые зависят от массы исходного сырья и местоположения завода – изготовителя. В целом, производство ксилита постоянно увеличивается за счет потребительского спроса [4]. Кроме ксилита, спрос растет также на лактит.

Многоатомные спирты получают путем каталитического гидрирования водных растворов углеводов [5 – 8]. При этом используют различные катализаторы – в основном никелевые и рутениевые. Для их эффективности часто используют металлы-промоторы, а так же различные способы синтеза каталитических систем. Одним из успешно применяемых процессов при получении катализаторов является использование ультразвука. Ультразвуковая обработка каталитических систем является одним из способов, часто способствующих повышению каталитической активности и селективности [9]. Ультразвуковое воздействие влияет на генезис кристаллических катализаторов, их свойства и каталитическую активность в различных реакциях, способствует уменьшению размера твердых частиц независимо от природы применяемого материала [10]. Значительное уменьшение размера частиц особенно заметно при низком содержании металла [11]. Дополнительный вклад в увеличение активности под действием ультразвука вносит удаление примесей с поверхности металла [12]. Ультразвук увеличивает удельную поверхность катализатора, так как кавитация препятствует агломерации частиц, кроме того увеличивается содержание мелких частиц, изменяется их лиофильность [10].

В работе были использованы следующие методы и способы проведения процесса гидрирования ксилозы и лактозы:

1. Приготовление катализатора Ru/СПС MN 100. Навеску  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ , растворяли в смеси растворителей, состоящей из ТГФ и воды. Полученный раствор при интенсивном перемешивании добавляли к СПС MN100. Полученный материал сушили под вакуумом при температуре около 100 °С. После чего высушенный катализатор кипятили в небольшом количестве NaOH. Затем к суспензии добавляли небольшое количество раствора перекиси водорода при непрерывном перемешивании и отделяли катализатор фильтрованием, с последующей отмывкой водой до нейтрального pH и сушкой. Таким образом, был синтезирован 3% (масс.) рутениевый катализатор. Восстановление полученного катализатора проводилось в токе водорода. Установка для восстановления состоит из рубашки и стеклянной трубы, к которой подсоединены гибким шлангом генератор водорода (ЭЛДИС-130) и подушка с азотом. Навеску катализатора, предварительно завернутую в

стекловолокну, помещали в трубу, которую помещали в установку, подсоединив к одному концу трубки шланг для подачи водорода, второй присоединяли к гидрозатвору. После чего, катализатор продували небольшим количеством азота. Оставив катализатор под слабым током азота, включали нагрев. По достижении температуры 300 °С подачу азота прекращали и включали подачу водорода. Восстановление длилось 2 часа. По истечении этого времени осуществляли охлаждение в токе водорода. Далее продували азотом.

2. Приготовление катализатора УЗ-Ru/СПС MN 100 с использованием ультразвука. Повторяли все операции из пункта 1. Затем высушенную каталитическую систему переносили в стакан с водой. Водную суспензию обрабатывали ультразвуком (20 кГц, интенсивность 7,6 Вт/см<sup>2</sup>, время озвучивания 15 секунд) после чего катализатор сушили при температуре 60 °С на воздухе.

3. Методика гидрирования ксилозы и лактозы в периодическом реакторе. Навеску катализатора вносили через боковой штуцер в автоклав, воду объемом 35·10<sup>-3</sup> л, подавали 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 50·10<sup>-3</sup> л. Реактор герметизировали и троекратно продували 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 1 часа при заданной температуре осуществляли насыщение катализатора водородом. По истечении указанного времени встряхивание прекращали, 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.

4. Методика гидрирования ксилозы и лактозы в трубчатом реакторе (реактор проточного типа) заполненном шарикообразными гранулами твердого катализатора в непрерывном режиме. Обогрев реактора осуществлялся теплоносителем подаваемым в рубашку реактора из термостата. Внутри реактора размещались три термодары (показания температуры снимались в верхней, средней и нижней частях реактора). Водный раствор моно- и дисахарида подавался с помощью насоса в смеситель, через датчик давления. К смесителю подходила линия водорода, на которой стоял манометр и газовый расходомер. Из смесителя раствор углевода насыщенный газообразным водородом подавался снизу в реактор, заполненный гранулами твердого катализатора. С верхней части реактора раствор жидкого катализата

через манометр (для поддержания выходного давления на заданном значении) подавался через магистраль в емкость для отбора проб.

5. Анализ моно- и дисахаридов осуществляли с помощью ВЭЖХ. Разделение катализата на фракции осуществлялось с помощью колонки Reprogel – H (500x10 мм, число теоретических тарелок 160 000). Для количественного определения веществ использовали рефрактометрический детектор.

В ходе экспериментов было проведено сравнение активности катализаторов и селективности по целевому продукту – полиолу. Гидрирование ксилозы в реакторе периодического действия осуществлялось при следующих оптимальных условиях: парциальное давление водорода 40 атм, температура 140 °С, концентрация раствора ксилозы 0,4 моль/л (соотношение субстрат/катализатор 168,8 моль ксилозы /моль Ru), масса неозвученного (Ru/СПС MN 100) и озвученного катализатора (УЗ- Ru/СПС MN 100) составляла 0,4 г. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

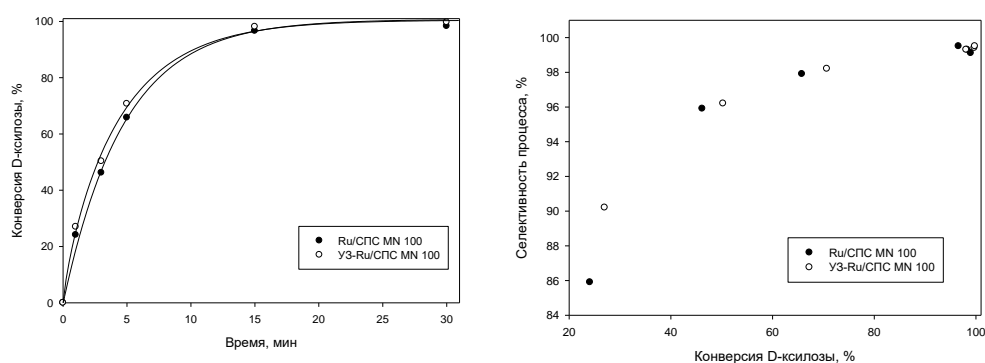


Рис. 1. Влияние озвученного катализатора Ru/СПС MN 100 на конверсию ксилозы и селективность по ксилиту по сравнению с неозвученным катализатором

Как видно из рис. 1 при проведении процесса гидрирования ксилозы с обработанным ультразвуком катализатором Ru/СПС MN 100 происходит увеличение конверсии субстрата (по сравнению с неозвученным Ru/СПС MN 100), так на 5 минут разница составляет 5%, при этом селективность остается практически не изменой.

Гидрирование лактозы в реакторе периодического действия осуществлялось при следующих оптимальных условиях: 0,159 моль/л субстрата, температура 140 °С, парциальное давление водорода 40 атм, масса неозвученного и озвученного катализатора составляла 0,4 г. Полученные результаты представлены на рисунке 2. Как видно из данного рисунка обработка катализатора ультразвуком способствует незначительному повышению конверсии лактозы, так за 30 минут

разница составляет 2,3%, при этом наблюдается небольшое повышение селективности по лактиту.

Увеличение конверсии ксилозы по сравнению с лактозой, возможно, связано с тем, что процесс гидрирования лактозы осложняется реакцией гидролиза, к тому же, как известно, скорость гидрирования дисахаридов меньше, чем моносахаридов.

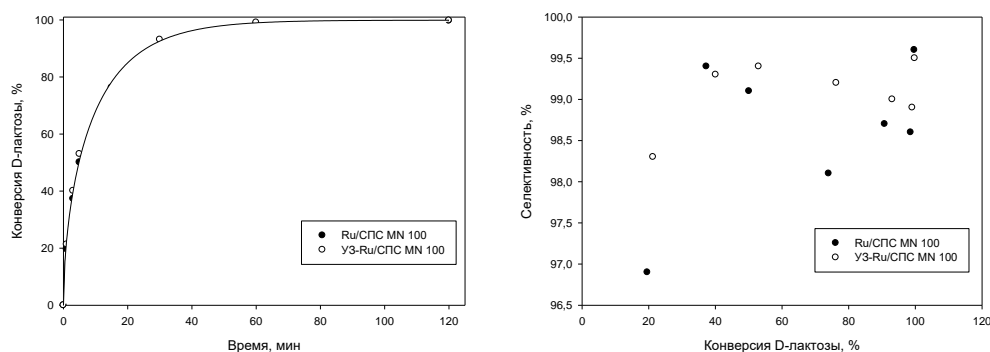


Рис. 2. Влияние озвученного катализатора Ru/СПС MN 100 на конверсию лактозы и селективность по лактиту по сравнению с неозвученным катализатором

Гидрирование ксилозы и лактозы проводили так же в реакторе проточного типа. Условия гидрирования ксилозы: масса неозвученного и озвученного катализатора Ru/СПС MN 100 0,6345 г., расход водорода 10 нмл/мин, расход раствора ксилозы 1 мл/мин, концентрация раствора ксилозы 0,1 моль/л, температура 103 °С, давление на выходе поддерживалось на уровне 10 атм. Условия гидрирования лактозы: масса неозвученного и озвученного катализатора Ru/СПС MN 100 0,6345 г., расход водорода 10 мл/мин, расход раствора лактозы 1,5 мл/мин, концентрация раствора ксилозы 0,1 моль/л, температура 100 °С, давление на выходе поддерживалось на уровне 20 атм.

Полученные в ходе проведения эксперимента по гидрированию ксилозы и лактозы представлены на рисунках 3 и 4. Как видно из данных рисунков, конверсия ксилозы и лактозы практически остается постоянной около 82% по ксилозе и 80% по лактозе, что при проведении процесса с озвученным и неозвученным катализатором. Селективность по ксилиту – 96% при использовании неозвученного катализатора, а по лактиту – 98%. При использовании озвученного катализатора селективность по ксилозе составила 97%, а по лактиту - 98,5%. Следует отметить, что как озвученный, так и не озвученный катализатор характеризуются высокой стабильностью, что характеризуется повторным проведение процесса гидрирования ксилозы и лактозы без изменения активности катализатора на протяжении значительного количества времени. Кроме того, не

происходит вымывания активной фазы катализатора по данным физико-химического исследования.

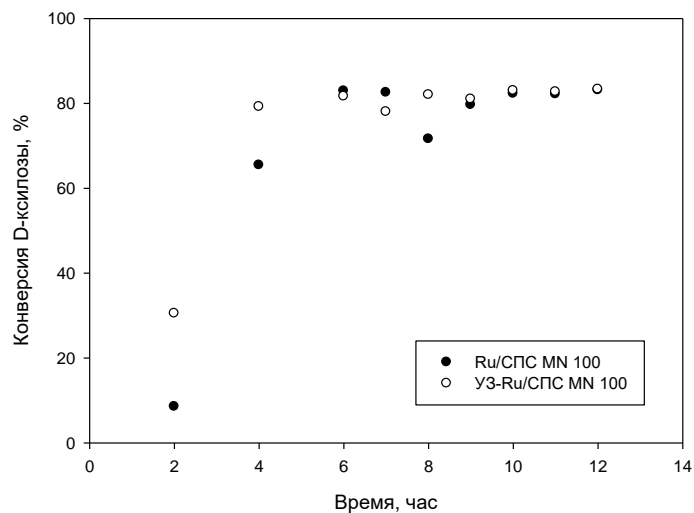


Рис. 3. Влияние озвученного катализатора Ru/СПС MN 100 на конверсию ксилозы и селективность по ксилиту по сравнению с неозвученным катализатором

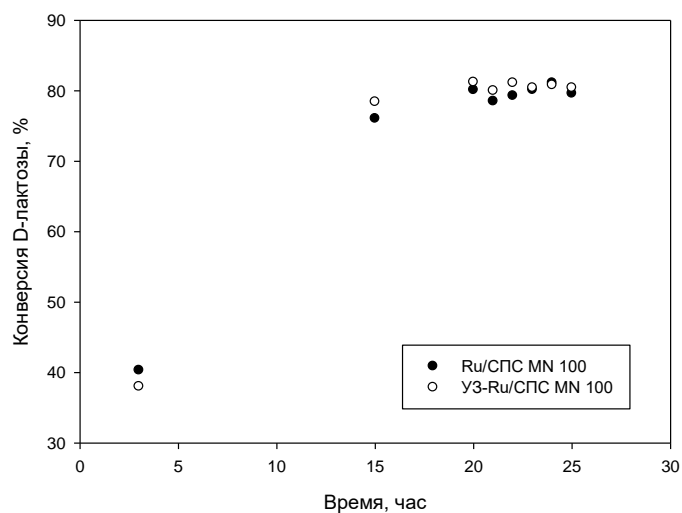


Рис. 4. Влияние озвученного катализатора Ru/СПС MN 100 на конверсию лактозы и селективность по лактиту по сравнению с неозвученным катализатором

По проделанной работе можно сделать следующие выводы:

- 1) ультразвуковая обработка влияет на активность катализатора Ru/СПС MN 100,

2) ультразвук способствует повышению активности каталитической системы, что положительно отражается на степени конверсии ксилозы и лактозы, увеличивая конверсию ксилозы на 5%, а лактозы на 2,3%, при этом происходит небольшое повышение селективности по лактиту,

3) ультразвуковая обработка катализатора положительно влияет на селективность по ксилиту и лактиту при проведении каталитического процесса гидрирования в реакторе проточного типа,

4) показана возможность использования ультразвуковой обработки катализатора Ru/СПС MN 100 для повышения его активности в реакции гидрирования ксилозы и лактозы до соответствующих полиолов.

Работа была выполнена в рамках проекта 19-08-00419 финансируемого РФФИ.

### Список литературы

1. Bär A. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2003. P. 34.
2. Mikkola J., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Vayrynen J. // Applied Catalysis A: General. 2000. Vol. 196. P.143-155.
3. Zhang J., Wu S., Liu Y., Li B. // Catalysis Communications. 2013. P. 23-26.
4. Kocoloski M, Griffin M.W, Matthews S.H. // Energy Policy. 2011. Vol. 39. P. 47–56.
5. Wisniak J., Hershkowitz M., Leibowitz R., Stein S. // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. 1974. Vol. 13. № 1. P. 75-79.
6. Hoffer B.W, Crezee E., Mooijman P.R.M, van Langeveld A.D, Kapteijna F., Moulijna J.A. // Catalysis Today. 2003. Vol. 79-80. P. 35-41.
7. Kusserow B., Schimpf S., Claus P.. // Advanced Synthesis & Catalysis. 2003. №1-2. P. 289-299.
8. Yadav M., Mishra D.K., Hwang J.-S.. // Applied Catalysis A: General. 2012. Vol. 425. p. 110-116.
9. Патент RU 2668809 C1, 2008.
10. Perrard A., Gallezot P., Joly J., Durand R., Baljou C., Coq B., Trens P. // Applied Catalysis A: General. 2007. Vol. 331. №1. P. 100-104.
11. Arena B.J.. // Applied Catalysis A: General. 1992. Vol. 87. №2. P. 219-229.
12. Сульман М.Г. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 178-191.

*Об авторах:*

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: GE.Max2015@yandex.ru

БРОВКО Роман Викторович – аспирант, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: RomanVictorovich69@mail.ru

ДОЛУДА Евгений Олегович – студент, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: evgenydoluda@yandex.ru

## **THE USE OF ULTRASOUND IN THE PREPARATION OF THE CATALYST Ru / HPS MN 100 AND ITS ACTIVITY IN THE PROCESS OF HYDROGENATION OF XYLOSE AND LACTOSE**

**M.E. Grigoriev, R. V. Brovko, E.O. Doluda**

Tver state technical University, Tver

The paper considers the possibility of using ultrasound in the production of ruthenium-containing catalytic system Ru/SPS MN 100. Kinetic testing of this catalyst was carried out and its activity was compared with the same catalyst, but synthesized without the use of ultrasound, in the process of hydrogenation of xylose and lactose to the corresponding polyols – xylitol and lactite. The hydrogenation process was carried out in a periodic and continuous reactor under optimal conditions (temperature, concentration of mono - and disaccharide, partial pressure of hydrogen, the rate of supply of an aqueous solution of xylitol and lactite and the rate of supply of hydrogen). It was found that ultrasonic treatment of the ruthenium catalyst contributes to an increase in its activity, which is reflected in an increase in the conversion of mono - and disaccharide during the process under periodic conditions, while there is practically no change in the conversion of substrates during their hydrogenation in a flow-type reactor.

**Keywords:** *ultrasound, catalyst Ru / HPS MN 100, hydrogenation, lactose, xylose.*