

Конверсія сорбіту в пропіленгліколь на Cu-вмісних оксидах

М.Є. Шаранда, С.І. Левицька, В.В. Брей

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17,
E-mail: brei@ukr.net

Досліджено процес гідрогенлізу 20% водно-етанольного розчину сорбіту на мідьвмісних оксидах у проточному реакторі при 200–230 °С та 4,0 МПа. Встановлено, що цей процес найефективніше відбувається на каталізаторі Cu/MgO-ZrO₂, де мідь нанесено на сильноосновний оксид (H₊ = + 27). Основним продуктом перетворення сорбіту є пропіленгліколь, який утворюється внаслідок дегідратації гліцеринового альдегіду до гідроксіацетону та його наступного гідрування. Визначено, що каталізатор Cu/MgO-ZrO₂ забезпечує продуктивність за пропіленгліколем 1 ммоль г⁻¹_{кат} год⁻¹ при 88 % конверсії сорбіту. Ретроальдольну схему перетворення сорбіту підтверджено відповідними експериментами з гідрогенлізу 20 % розчинів глюкози та фруктози при 220 °С.

Сорбіт належить до базових біовідновлюваних сполук, на основі яких можливе виробництво широкого асортименту продуктів хімічної промисловості [1, 2]. На основі сорбіту насамперед можна виробляти ізосорбіт, 1,4-сорбітан, гліцерин, пропілен- та етиленгліколі [1]. Останні три поліоли можна одержати через ретроальдольне розщеплення сорбіту з наступним гідруванням продуктів (гідрогенізація сорбіту). Останнім часом значна увага приділяється розробці ефективних каталізаторів цього процесу з метою одержання пропілен- та етиленгліколів [3–7]. Традиційно ці багатотоннажні продукти нафтохімії виробляють через гідроліз етилен- і пропілен оксидів відповідно [8].

Гідрогенізація сорбіту досліджували [3–6] переважно на металах, нанесених на оксиди, в стаціонарних умовах із застосуванням автоклавів з перемішуванням. Так, Ru (мас. частка 5 %), нанесений на оксиди (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂), застосували як каталізатор гідрогенізації 20%-го водного розчину сорбітолу в автоклаві при 220 °С, 4,0 МПа H₂, 4 год [4]. При цьому найвищу (19 %) сумарну селективність за гліколями зафіксовано на Ru/Al₂O₃ при 74 % конверсії сорбіту.

На Ru (мас. частка 3 %), нанесеному на різним чином оброблені вуглецеві матеріали на основі графіту, селективність за пропіленгліколем та етиленгліколем становила 20–40 % за переробки 20%-го водного розчину сорбіту з додаванням основних промоторів (мас. частка 2–5 % CaO або NaOH) в автоклаві при 220 °С, 8,0 МПа H₂, 8 год, проте конверсія сорбіту не перевищувала 68 % [3].

У роботі [5] було досліджено Ni-NaY фозазит (мас. частка 2, 4, 6 % Ni) з та без додавання 1 мас. % Pt. Через 6 год гідрогенізації 15%-го розчину сорбіту за додавання Ca(OH)₂ при 220 °С та тиску водню 6,0 МПа досягалась конверсія 59–75 %. Основним продуктом

на Ni-NaY був 1,2-пропандіол (~70 %), на Pt-NaY – гліцерин.

Низку фосфідів металів (Ni₂P, CoP, Cu₃P, Fe₂P, WP), нанесених на активоване вугілля, досліджено як каталізатори гідрогенізації поліспиртів із застосуванням Ba(OH)₂ як промотора [6]. Найактивнішим серед досліджених виявився каталізатор 2 % Ni₂P/AC, який за температури 200 °С і тиску водню 4,0 МПа забезпечував вихід етиленгліколю до 17 %, пропіленгліколю – до 29 % після 30–90 хв реакції в автоклаві. Проте концентрація сорбіту у вихідному розчині становила лише 5 %.

Автори [7], на відміну від вищезгаданих посилань, досліджували процес гідрогенізації сорбіту у середовищі азоту (1,0 МПа), а не водню. Серед досліджених каталізаторів (2 % Re/C, 10 % Ni/C, 8 % Ni–2 % Re/C, 8 % Ni–2 % Ir/C, 8 % Ni–2 % Ru/C, 8 % Ni–2 % Pt/C, 9 % Ni–1 % Re/C, 6 % Ni–4 % Re/C) найефективнішим виявився 8 % Ni–2 % Re/C, на якому в присутності Ba(OH)₂ конверсія 10%-го розчину сорбіту при 250 °С через 30 хв становила 92 % із селективністю 16 % за етиленгліколем та 31 % – за пропіленгліколем.

У згаданих вище дослідженнях використовували водні розчини сорбіту. При цьому застосовували тиск 4–14 МПа через малу розчинність водню у воді. Відомо [9], що за однакових тиску і температури розчинність водню в спиртах приблизно на порядок вища, ніж у воді (наприклад, при 2,5 МПа/100 °С у воді – 0,4 мл H₂/г, у метанолі – 4,0 мл H₂/г). Тому в експериментах ми використовували 20%-й розчин сорбіту у водно-етанольній суміші. Рідиннофазний гідрогенізація сорбіту здійснювали не в стаціонарних умовах, а в проточному реакторі за тиску 4,0 МПа.

Експериментальна частина

Реакційною сумішшю слугував 20%-й розчин сор-

біту (харчовий, Китай) в 70%-му обводненому етанолі.

Зразки оксидних мідь-алюмінієвих катализаторів синтезували двома методами: співсадженням із розчинів нітратів алюмінію і міді та нанесенням оксиду міді на гранули оксиду алюмінію. Катализатор $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ (атомне співвідношення $\text{Cu} : \text{Al} = 3 : 4$) синтезували методом співсадження за методикою, детально описаною у праці [10].

Зразок $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ з мас. часткою нанесеної фази CuO 35 % синтезували просочуванням гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Алвіго, $S_{\text{шт}} = 280 \text{ м}^2/\text{г}$) водним розчином нітрату міді з подальшою термообробкою за $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 год. Аналогічно синтезували зразок Cu/SiO_2 , використовуючи кремнезем (NewSil, $S_{\text{шт}} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$) для нанесення міді.

Катализатор Cu-MgO (атомне співвідношення $\text{Cu} : \text{Mg} = 1 : 10$) синтезували методом співсадження, використовуючи розчини $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ та стехіометричну кількість 2,5н КОН. Після старіння протягом 20 год за температури $80 \text{ }^\circ\text{C}$ осад відфільтровували, екструдували і висушували при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Висушені гранули прожарювали на повітрі при $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 год.

Зразок $\text{Cu/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{Zr} : \text{Si} = 1 : 2$) з масовою часткою нанесеної фази CuO 35 % синтезували за методикою [11].

Катализатор Cu/MgO-ZrO_2 з 35 мас. % вмістом CuO був одержаний просочуванням змішаного оксиду цирконію й магнію водним розчином нітрату міді з наступним висушуванням при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ і кальцинуванням при $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 год. Для просочування використовували фракцію 0,5–2,0 мм зразка MgO-ZrO_2 , синтезованого методом співсадження розчинів $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ за методикою [12] з кінцевою температурою термообробки $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 год. Як осаджувач застосовували 13,6 М розчин гідроксиду амонію з метою виключення наявності калію в синтезованому зразку.

Протестовано також промисловий зразок катализатора синтезу метанолу СНМУ ($\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$), що є змішаним оксидом міді, цинку та алюмінію з мольним співвідношенням $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 : 5 : 1$.

Каталітичні експерименти проводили на установці підвищеного тиску з термостатованим реак-

тором із нержавіючої сталі (діаметр 12 мм), регулюючими вентилями і сепаратором розділення рідинного та газового потоків. Мідь-вмісні катализатори (6 см^3) попередньо відновлювали в потоці 30 мл/хв воднево-азотної суміші (1 : 3 за об'ємом) протягом 4 год за лінійного підвищення температури від 150 до $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$) й атмосферного тиску. Далі встановлювали задану температуру в межах $200\text{--}240 \text{ }^\circ\text{C}$. В реакторі створювали тиск 4МПа подачею 100 % водню з балона. За допомогою хроматографічної помпи Water Systems model 590 в реактор подавали 20%-й розчин сорбіту в суміші спирт:вода (70:30 за масою). Розчин подавали зі швидкістю 0,1–0,4 мл/хв, що відповідає об'ємній швидкості $1\text{--}4 \text{ год}^{-1}$. Розчин і водень подавали крізь нерухомий шар катализатора в однаковому напрямку згори вниз. На виході з реактора потоки розділялись і через вентилі виводились з реактора.

Продукти реакції аналізували методами газової хроматографії (Chrom 5 з 30 м капілярною колонкою) та ^{13}C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Для ідентифікації продуктів реакції за їх ^{13}C ЯМР спектрами використовували базу даних (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

Результати дослідження та їх обговорення

Склад і текстурні параметри синтезованих катализаторів, які було визначено з ізотерм низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту (Quantachrome NovaWin-2), наведено в табл. 1.

На дифрактограмах досліджених мідь-вмісних катализаторів після фінішної термообробки ($350 \text{ }^\circ\text{C}$ 4 год) фіксували піки при $2\theta = 32,5; 35,5; 38,7; 48,7; 53,5; 58,2; 61,5; 66,2; 68,1; 71,7$ та $75,53^\circ$, характерні для фази CuO (JCPDS). На рентгенограмі зразка Cu/MgO-ZrO_2 який у досліджуваному процесі виявився найактивнішим (рис. 1), крім вищезазначених піків є піки з $2\theta = 36,8; 42,9; 62,2; 74,7$ та $78,6^\circ$ фази MgO (периклаз) і широкі піки з максимумами при $30,3^\circ$ та $50,9^\circ$, що відповідають положенням найінтенсивніших піків ZrO_2 .

Після відновлення зразків у потоці водню фаза CuO зникла, натомість на рентгенограмах фіксувались піки ($2\theta = 43,3; 50,4$ та $74,1^\circ$) міді (Cu^0).

Таблиця 1. Склад і текстурні параметри мідь-вмісних оксидів

Катализатор	Склад	$S_{\text{шт}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{ нм}$
$\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$	Атомне співвідношення $\text{Cu} : \text{Al} = 0,75$	160	0,3	7,9
$\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$	Масова частка CuO 35 %	180	0,4	10,2
Cu/SiO_2	Масова частка CuO 30 %	120	0,4	14,4
$\text{Cu/ZrO}_2\text{-SiO}_2$	Атомне співвідношення $\text{Zr} : \text{Si} = 0,5$; масова частка CuO 35 %	290	0,2	2,4
Cu-MgO	Атомне співвідношення $\text{Cu} : \text{Mg} = 0,1$	190	0,6	13,0
Cu/MgO-ZrO_2	Атомне співвідношення $\text{Mg} : \text{Zr} = 7,5$; масова частка CuO 35 %	50	0,2	13,8
$\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (СНМУ)	$\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 : 5 : 1$	60	0,30	21,4

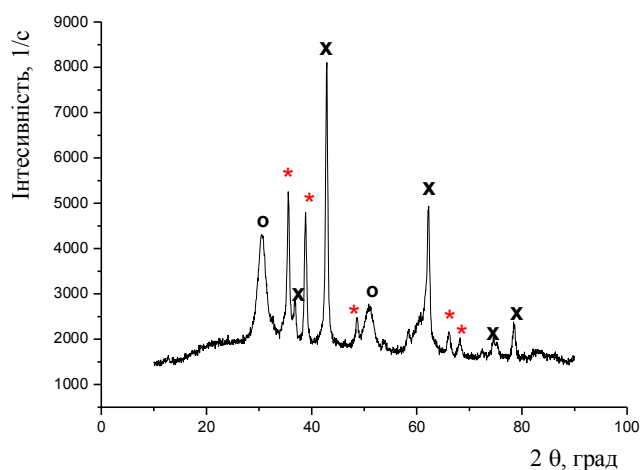


Рис. 1. Дифрактограма невідновленого катализатора Cu/MgO-ZrO₂: * – CuO, x – MgO, o – ZrO₂

Проведені експерименти підтвердили, що за відсутності катализатора сорбіт у водно-етанольному розчині не зазнає некаталітичного термічного розпаду при 220 °С, оскільки не утворювались жодні продукти. У ¹³С ЯМР-спектрі фіксувались лише сигнали сорбіту (62,4; 63,3; 68,7; 71,3; 72,2; 73,6 м. д.) і етанолу (18,1; 57,8 м. д.). На сильноосновному змішаному оксиді MgO-ZrO₂ (H ≤ +27, [B] = 0,7 ммоль/г) сорбіт теж практично не перетворювався, проте в разі нанесення міді на цей оксид конверсія сорбіту підвищувалась до 88 %. При цьому основними продуктами перетворення сорбіту на катализаторі Cu/MgO-ZrO₂ були пропіленгліколь (18,8; 67,8; 68,3 м. д.), етиленгліколь (63,7 м. д.) та гліцерин (63,1; 72,4 м. д.) (табл. 2). Також утворювались гідроксиацетон (25,4; 68,7; 208,2 м. д.) і невелика кількість смолоподібних продуктів. Газоподібні продукти пропускали крізь розчин Ca(OH)₂ для фіксації CO₂. Встановлено, що вихід CO₂ становить лише 0,3 % сорбіту, що прореагував.

На зразках співосаженного Cu-Al₂O₃ та нанесеного Cu/Al₂O₃ конверсія сорбіту становила 79 і 49 % відповідно, проте селективність за пропіленгліколем не перевищувала 47 % і утворювалась значна кількість побічних продуктів, в основному ацеталів (90–110 м.д.) (табл. 2). Конверсія сорбіту на зразках Cu/SiO₂, Cu/ZrO₂-SiO₂, Cu/ZnO-Al₂O₃ (CHMY), Cu/MgO не перевищувала 10 %. При цьому на Cu/MgO утворювались смолоподібні продукти.

Найактивніший катализатор Cu/MgO-ZrO₂ працював доволі стабільно без зменшення конверсії і селективності за пропілен- та етиленгліколями протягом 9 год (рис. 2).

Слід зазначити, що цільові пропілен- та етиленгліколі утворювались у доволі вузькому температурному інтервалі – 220 ± 10 °С. При 200 °С конверсія сорбіту зменшувалась до 20 %, а при 240 °С – значно зростає вміст смолоподібних продуктів.

Зі збільшенням навантаження на катализатор Cu/MgO-ZrO₂ від 1,9 до 7,6 ммоль г⁻¹кат год⁻¹, конверсія сорбіту

Таблиця 2. Конверсія сорбіту (X) і селективність продуктів на різних катализаторах (20%-й розчин сорбіту в 70%-му обводненому етанолі, 220 °С; 4 МПа; 1,9 ммоль г⁻¹кат год⁻¹)

Катализатор	X, %	Селективність, моль %				
		ПГ	ЕГ	Гл	ГА	Інші
Cu/MgO-ZrO ₂	88	57	25	7	6	5
Cu-Al ₂ O ₃	75*	40	16	8	21	14
Cu-Al ₂ O ₃	79	26	12	9	18	35
Cu/Al ₂ O ₃	49**	47	21	9	8	15

Примітка. Тут і у табл. 3: ПГ – пропіленгліколь, ЕГ – етиленгліколь, Гл – гліцерин, ГА – гідроксиацетон.

* У потоці Ar; **240 °С.

зменшувалась від 88 до 60 %. При цьому селективність за пропіленгліколем знижувалась, а за етиленгліколем і гліцерином – підвищувалась (рис. 3).

Відомо [14–16], що на мідь-оксидних катализаторах гліцерин перетворюється на гідроксиацетон і пропіленгліколь. Щоб перевірити цей маршрут, ми пропустили 20% водний розчин гліцерину над Cu/MgO-ZrO₂ катализатором при 220 °С. Спостерігалась лише 20 % конверсія гліцерину із селективністю 95 % за пропіленгліколем. При цьому гідроксиацетон не утворювався. За таких самих умов на катализаторі Cu/Al₂O₃ відбувалась майже 100 % конверсія гліцерину й утворювалась суміш пропіленгліколю та гідроксиацетону. Отже, процес дегідратації-гідрування гліцерину не є основним шляхом утворення пропіленгліколю на катализаторі Cu/MgO-ZrO₂. Ймовірно, більша частина пропіленгліколю утворюється через дегідратацію первинних продуктів ретроальдольного розпаду фруктози – гліцералю й дигідроксиацетону до гідроксиацетону з його наступним гідруванням.

Порівнянням продуктів гідрогенлізу 20 % водного і 20% спиртового розчинів сорбіту, одержаних за однакових умов експерименту на катализаторі Cu/MgO-ZrO₂, доведено, що конверсія сорбіту знижується у водному розчині до 79 % порівняно з 88 % конверсією у розчині етанолу (табл. 3). Також, у водному розчині вміст пропіленгліколю є нижчим, а вміст гліцерину вищим ніж в етанольному розчині, що можна пояснити більшим вмістом розчиненого водню в етанолі, ніж у воді.

Таблиця 3. Порівняння продуктів перетворення сорбіту на Cu/Mg-Zr в водному і етанольному розчинах (220 °С; 1,9 ммоль г⁻¹кат год⁻¹)

Розчинник	Конверсія сорбіту, %	Селективність, моль %			
		ПГ	ЕГ	Гл	Інші
70%-й обводнений етанол	88	57	25	7	11
Вода	79	36	24	23	17

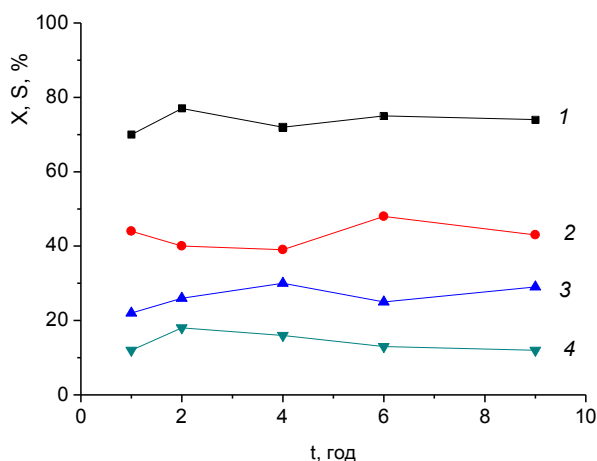


Рис. 2. Конверсія сорбіту (1) і селективність продуктів пропіленгліколю (2), етиленгліколю (3), гліцерину (4) залежно від тривалості роботи каталізатора Cu/MgO-ZrO₂ (220 °C; 3,8 ммоль г⁻¹_{кат} год⁻¹)

Слід зазначити, що гідрогеноліз сорбіту є досить повільним процесом. Конверсія сорбіту на рівні 80–90 % спостерігається за незначних навантажень на каталізатор (1–2 ммоль С₆H₁₄O₆ г⁻¹_{кат} год⁻¹), коли тривалість контакту рідкої фази з каталізатором становить ~1 год (рис. 3). Скорочення тривалості контакту призводить до зменшення конверсії (рис. 3). Про багатостадійний послідовний процес гідрогенолізу сорбіту може свідчити зростання вмісту гліцерину як проміжної сполуки в продуктах реакції зі збільшенням навантаження на каталізатор (рис. 3).

Загально визнано, що гідрогеноліз сорбіту ґрунтується на ретроальдольному розщепленні моносахаридів [3–7, 17, 18]. Отримані нами результати також підтвердили це положення. Так, за однакових умов гідрогеноліз сорбіту і гідрогеноліз глюкози та фруктози приводить до однакових основних продуктів – пропіленгліколю, етиленгліколю та гліцерину (табл. 4). При цьому конверсія сорбіту нижча, ніж глюкози і фруктози. Також селективність за пропіленгліколем із сорбіту

Таблиця 4. Порівняння продуктів перетворення водних 20%-х розчинів вуглеводів на Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторі (220 °C; 1,9 ммоль г⁻¹_{кат} год⁻¹)

Субстрат	Конверсія, %	Селективність, моль%					
		ПГ	ЕГ	Гл	МК	ПК	Інші
Сорбіт	80	36	24	23	–	–	17
Глюкоза	100	42	24	17	13	4	–
Фруктоза	100	52	21	14	10	3	–

Примітка. ПГ – пропіленгліколь, ЕГ – етиленгліколь, Гл – гліцерин, МК – молочна кислота, ПК – пропіонова кислота.

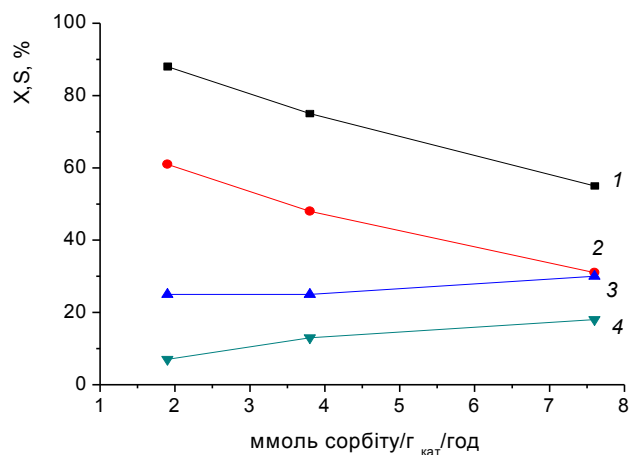


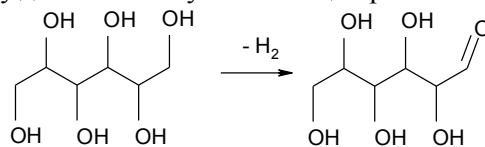
Рис. 3. Конверсія сорбіту (1) і селективність продуктів пропіленгліколю (2), етиленгліколю (3), гліцерину (4) за різних навантажень на каталізатор

нижча, а за гліцерином – вища, ніж із глюкози.

Отже, на каталізаторі Cu/MgO-ZrO₂ моносахариди перетворюються значно швидше, ніж сорбіт, і процес починається за набагато нижчої температури. Більше того, глюкоза перетворюється також на сильноосновному оксиді MgO-ZrO₂, тобто навіть за відсутності міді.

Звідси можна зробити висновок, що першою стадією гідрогенолізу сорбіту є його дегідровання на металічній міді до глюкози або фруктози. Тому каталізатор, що не містить міді, не є активним у перетворенні сорбіту. При зниженні температури до 200 °C ефективність дегідровання сорбіту на міді спадає і, як наслідок, знижується конверсія сорбіту.

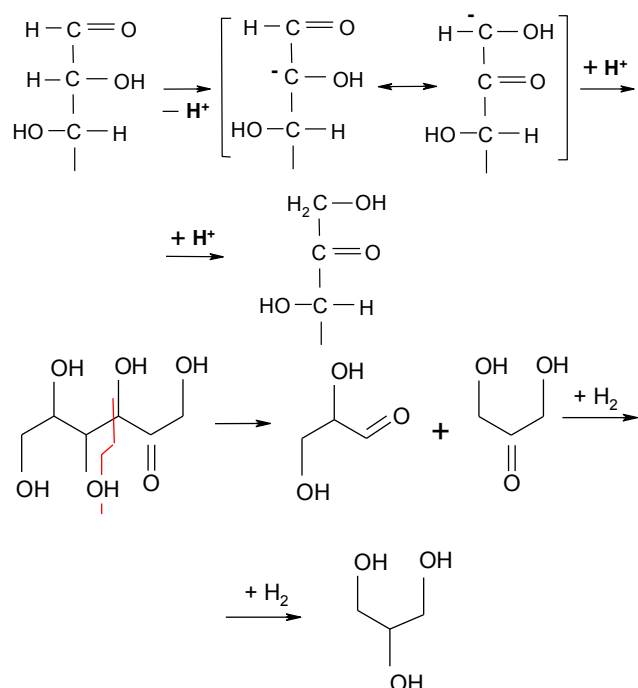
Як уже зазначалось, гідрогеноліз сорбіту відбувається через його альдольну деконденсацію. Відповідні схеми перетворення сорбіту на С₃₋₂-поліоли наведені в працях [3–7]. Проте, на нашу думку, ці схеми потребують уточнення, особливо щодо утворення етиленгліколю з сорбіту. Взв'язавши до уваги відомі перетворення вуглеводів із перенесенням протона [17, 18], схему гідрогенолізу сорбіту можна подати у вигляді послідовних реакцій. Спочатку відбувається дегідровання сорбіту до глюкози за участю Cu-центрів каталізатора:



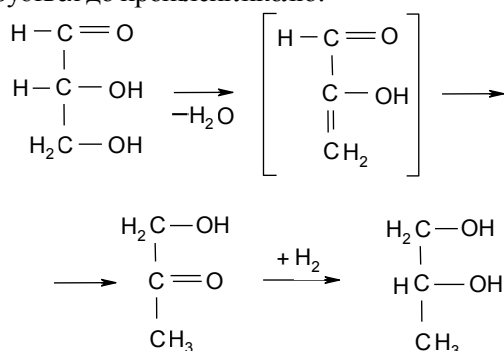
Зважаючи на більшу нуклеофільність атома кисню в –СН₂ОН-групі порівняно з >СНОН-групою [19], можна очікувати на переважне утворення саме глюкози, а не фруктози.

Далі під впливом основних центрів каталізатора Cu/MgO-ZrO₂ відбувається перегрупування Лобрі де Брюїна–ван Екенштейна моносахаридів. При цьому глюкоза епімеризується до фруктози, яка здатна розщеплюватись на гліцириновий альдегід і дигідроксі-

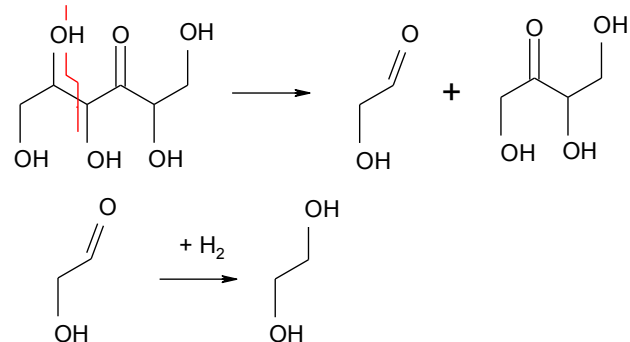
ацетон на основних центрах катализатора. Подальше гідратування цих тріоз на Cu-центрах приводить до утворення гліцерину:



Проте експериментально підтверджено, що конкурентною, більш вірогідною реакцією є дегідратація гліцеринового альдегіду до гідроксіацетону, який далі гідрується до пропіленгліколю:



Наявність етиленгліколю в продуктах реакції можна пояснити проміжним утворенням епімеру з карбонільною групою в С₃-положенні. Альдольна декоонденсація такого моносахариду супроводжується утворенням гліколевого альдегіду, який далі гідрується до етиленгліколю:



Отже гідрогеноліз сорбіту найефективніше відбувається на катализаторах, на яких мідь нанесено на основний оксид. Селективність за пропіленгліколем як основним продуктом перетворення сорбіту на катализаторі Cu/MgO-ZrO₂ сягає 57 % при 88 % конверсії сорбіту. Підтверджено ретроальдоольну схему гідрогенолізу: сорбіт → глюкоза (фруктоза) → гліцериновий альдегід (дигідроксіацетон) → гідроксіацетон → пропіленгліколь.

1. *Top Value Added Chemicals From Biomass*, Vol. 1, ed. by Werpy T., Petersen G., PNNL NREL, 2004.
2. Bozell J.J., Petersen G.R., *Green Chem.*, 2010, **12**, 539–554.
3. Zhou J.H., Zhang M.G., Zhao L. et al., *Catal. Today*, 2009, (147S), 225–229.
4. Leo I.M., Granados M.L., Fierro J.L.G., Mariscal R., *Chinese J. Catal.*, 2014, (35), 614–621.
5. Banu M., Sivasanker S., Sankaranarayanan T.M., Venuvanalingam P., *Catal. Commun.*, 2011, (12), 673–677.
6. Sotak T., Schmidt T., Hronec M., *Appl. Catal. A*, 2013, (459), 26–33.
7. Zhang J., Lu F., Yu W. et al., *Catal. Today*, 2014, (234), 107–112.
8. Babler P., Gobbel Y.G., Teles J.H., Rudolf P., *Pat. 2006/0025637 USA*, Publ. 02.02.2006.
9. *Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака*, под ред. Е.Я. Мельникова – 2-е изд., Москва, Химия, 1986.
10. Шаранда М.Е., Сонцев В.В., Прудіус С.В., Иньшина Е.И., Брей В.В., *Химия, физика и технология поверхности*, 2012, (1), 61–65.
11. Брей В.В., Варварін А.М., Прудіус С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2014, (23), 1–5.
12. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Там же*, 2012, (21), 35–38.
13. Sato S., Akiyama M., Takahashi R. et al., *Appl. Catal. A*, 2008, (347), 186–191.
14. Akiyama M., Sato S., Takahashi R. et al., *Ibid.*, 2009, (371), 60–66.
15. Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A. et al., *J. Catal.*, 2010, (269), 411–420.
16. Schidt S., Tanielyan S.K., Martin N. et al., *Top. Catal.*, 2010, (53), 1214–1216.
17. Неницеску К.Д., *Органическая химия, Том 2*, Москва, Изд-во иностр. лит., 1963.
18. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А. и др., *Химия углеводов*, Москва, Химия, 1967.
19. Gulkova D., Kraus M., *Collect. Grech. Chem. Commun.*, 1992, (57), 2215–2226.

Надійшла до редакції 25.06.2015 р.

Конверсия сорбита в пропиленгликоль на Cu-содержащих оксидах

М.Е. Шаранда, С.И. Левицкая, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоекологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17,
E-mail: brei@ukr.net*

Исследован процесс гидрогенолиза 20 % водно-спиртового раствора сорбита на медьсодержащих оксидах в проточном реакторе при 200–230 °С и 4,0 МПа. Установлено, что данный процесс наиболее эффективно протекает на катализаторе Cu/MgO–ZrO₂, на который медь нанесена на сильноосновный оксид ($H = + 27$). Основным продуктом превращения сорбита является пропиленгликоль, который образуется вследствие дегидратации глициринового альдегида до гидроксиацетона и его последующего гидрирования. Определено, что катализатор Cu/MgO–ZrO₂ обеспечивает продуктивность по пропиленгликолю 1 ммоль г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ при 88 % конверсии сорбита. Ретроальдольная схема превращения сорбита подтверждена соответствующими экспериментами по гидрогенолизу 20 % растворов глюкозы и фруктозы при 220 °С.

Conversion of sorbitol into propylene glycol over Cu-containing oxides

M.Ye. Sharanda, S.I. Levytska, V.V. Brei

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, Tel.: (044) 452-54-17,
E-mail: brei@ukr.net*

The hydrogenolysis of 20 % sorbitol aqueous-alcohol solution over the Cu-containing oxides in a flow reactor at 200–230 °C under 4.0 MPa was studied. It was shown that the highest efficiency of this process was achieved over Cu/MgO–ZrO₂ catalyst with copper supported on strongly basic oxide ($H = + 27$). It was found that the main product of sorbitol conversion was propylene glycol which was formed as a result of dehydration of glycerol aldehyde to hydroxyacetone with its subsequent hydrogenation. It was shown that Cu/MgO–ZrO₂ catalyst ensured the propylene glycol productivity of 1 mmol/g_{cat}/h at 88 % conversion of sorbitol. A retro-aldol scheme of sorbitol conversion was confirmed by the hydrogenolysis of 20 % glucose and fructose solutions at 220 °C.