

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.091>

## Гідрогеноліз дисахаридів до пропіленгліколю на мідьвмісних оксидах

Анатолій М. Варварін<sup>1</sup>, Іван С. Горбанюк<sup>1</sup>, Володимир В. Трачевський<sup>2</sup>,  
Володимир В. Брей<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України

вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: brei@ukr.net

<sup>2</sup> Технічний центр Національної академії наук України

вул. Покровська, 13, Київ, 04070, Україна

Досліджено гідрогеноліз 10 % метанольно-водних розчинів цукрози і мальтози до пропіленгліколю на мідьвмісних каталізаторах в проточному режимі. Встановлено, що за температури 170 °С, тиску водню у 4.0 МПа і навантаженні на каталізатор 0.8 ммоль C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>/Г<sub>кат</sub>/год найбільша концентрація пропіленгліколю в продуктах реакції у 0.23 ммоль/мл одержана при гідрогенолізі цукрози на 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі за її повної конверсії. При цьому продуктивність каталізатора за пропіленгліколем становить 0.7 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год. Гідрогеноліз мальтози в вказаних умовах характеризується 81 % конверсією і низькою (0.04 ммоль/мл) концентрацією пропіленгліколю в продуктах реакції. Основними побічними продуктами гідрогенолізу цукрози є етиленгліколь, гідроксиацетон, 1,2-бутандіол, 1,4-бутандіол і сорбітол. Концентрація пропіленгліколю в продуктах реакції при гідрогенолізі цукрози на 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мало змінюється (0.23-0.18 ммоль/мл) протягом 18 годин роботи каталізатора. Порівняння продуктивностей 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатора по пропіленгліколю при гідрогенолізі 10 % розчинів цукрози (0.7 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год) і глюкози (0.9 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год) показує, що глюкоза більш придатна для одержання пропіленгліколю, ніж досліджені дисахариди.

**Ключові слова:** гідрогеноліз, цукроза, мальтоза, пропіленгліколь, мідьвмісний каталізатор

### Вступ

Пропіленгліколь, як багатотонажний продукт, широко використовують в хімічній, харчовій, косметичній та фармацевтичній галузях [1]. В промисловості його одержують гідролізом пропіленоксиду [1, 2]. В останні роки гідрогеноліз відновлюваних C<sub>6</sub> вуглеводів та їх похідних до пропіленгліколю розглядають як альтернативу його традиційному синтезу [3-6]. Дисахарид цукроза C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> також може розглядатись, як перспективна сировина для одержання 1,2-пропандіолу завдяки своїй доступності при досить невисокій вартості (520 \$/т) [7], тоді як світові ціни на пропіленгліколь становлять 1450 \$/т [8].

На відміну від гідрогенолізу C<sub>6</sub> карбогідратів, перетворення цукрози до C<sub>2-3</sub> поліолів описано в нечисленних статтях [9-13]. Так, в [9] перетворення C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> в сухому етанолі досліджували на мідь-хромовому каталізаторі. Реакцію здійснювали в автоклаві при 250 °С і тиску H<sub>2</sub> 300 атм протягом 2-3 годин. Основним продуктом гідрогенолізу був пропіленгліколь з виходом у 34 %. В роботі [10] конверсію цукрози вивчали на CuO-CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> каталізаторі в присутності гідроксиду кальцію при 225 °С і тиску водню у 200 атм в стаціонарному режимі. При цьому утворювався ряд C<sub>2-5</sub> діолів. В [11] описано гідрогеноліз цукрози на (Ni, Mo, Cu)/кізельгурі при 150 °С/5 МПа H<sub>2</sub> з 13 % виходом пропіленгліколю. Автори [12] для перетворення сахарози в пропіленгліколь при 140 °С/3 МПа H<sub>2</sub> використовували композит 2 % Ru-15 % H<sub>4</sub>[W<sub>12</sub>SiO<sub>40</sub>], нанесений на активоване вугілля. В [13] наведено дані щодо конверсії 2 % водного розчину цукрози у пропіленгліколь при 180 °С/4 МПа H<sub>2</sub> на Ni-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі з різним вмістом нікелю та молібдену.

Описаний в статтях [9-13] гідрогеноліз сахарози здійснювали в стаціонарному режимі з застосуванням автоклавів при високому тиску водню (5-30 МПа) і з використанням досить розбавлених розчинів  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (до 2 %). В цій роботі гідрогеноліз двох дисахаридів – цукрози і мальтози проводили в придатному для промисловості проточному режимі з застосуванням більш концентрованих, 10 % метанольно-водних розчинів цих дисахаридів. Реакцію здійснювали в присутності нанесених мідьвмісних каталізаторів, на яких нами було одержано досить високі виходи пропіленгліколю при гідрогенолізі 20 % розчинів глюкози (43 %) [14].

### **Експеримент**

В роботі було використано харчовий цукор і мальтозу для бактеріальних цілей. Оскільки розчинність водню у спиртах приблизно на порядок вище, ніж у воді [15], в експериментах було застосовано 10 % розчин дисахариду в метанольно-водному розчині (10 г цукру + 40 г води + 50 г метанолу).

Тестувались зразки нанесених оксидів  $20CuO/Al_2O_3$ ,  $20CuO-5ZnO/Al_2O_3$ ,  $23CuO-1Cr_2O_3/Al_2O_3$  і  $25Cu-1.5ZrO_2-1Cr_2O_3/Al_2O_3$ , одержаних методом просочування, які були застосовані нами для гідрогенолізу глюкози в роботі [14], де описано їх синтез і текстурні параметри. Цифра 20 в маркуванні зразка  $20CuO/Al_2O_3$  означає, що 0.2 г  $CuO$  нанесено на 1 г  $\gamma-Al_2O_3$ .

Каталітичні експерименти здійснювали в проточному сталевому реакторі діаметром 10 мм з нерухомим шаром каталізатору масою 2.5 г (4 см<sup>3</sup>). Попередньо зразки відновлювали в інтервалі температур 160-240 °С в потоці воднево-азотної суміші (1 : 4 за об'ємом). Реакцію проводили при 170 °С і тиску водню 4.0 МПа. Розчини цукрів подавали в реактор насосом Waters-590 з об'ємною швидкістю 1.95 год<sup>-1</sup>, що відповідало навантаженню 0.8 ммоль дисахариду/Г<sub>кат</sub>/Год.

Продукти реакції аналізували методами газової хроматографії (Agilent 7820A, капілярна колонка HP-5, 30 м) та <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопії (Bruker Avance-400). Конверсію дисахаридів визначали з <sup>13</sup>С ЯМР спектрів, порівнюючи їх концентрації у вихідних і продуктових розчинах по інтенсивності сигналу при 104.7 м.ч. для сахарози і 101.8 м.ч. для мальтози. Оскільки представлення складу одержаних продуктових сумішей в мас. % пов'язано з необхідністю калібрування хроматограм по кожному компоненту, то ми оцінювали ефективність роботи каталізатора по концентрації цільових продуктів – пропіленгліколю та етиленгліколю в ммоль/мл, як це зроблено в [14] при гідрогенолізі водного розчину глюкози до цих поліолів. Концентрації пропілен- та етиленгліколей (ммоль/мл) в продуктах реакції визначали з хроматограм. Для цього було проведено калібрування площ піків пропіленгліколю та етиленгліколю від їх концентрацій в інтервалі від 0.2 до 0.9 ммоль/мл для пропіленгліколю і від 0.1 до 0.4 ммоль/мл для етиленгліколю.

### **Результати та їх обговорення**

Схема гідрогенолізу дисахаридів відрізняється від добре відомого гідрогенолізу  $C_6$  карбогідратів до  $C_{2-3}$  поліолів тільки початковою стадією гідролізу  $C_1-O-C_1$  зв'язку в цукрози і  $C_1-O-C_4$  зв'язку в мальтози [13]. При гідролізі сахарози утворюється глюкоза і фруктоза в піранозній формі, яка піддається альдольній  $C_3-C_4$  деконденсації з утворенням гліцеринового альдегіду і дигідроксиацетону. Далі гліцераль відщеплює воду, і утворений півураль гідрується через гідроксиацетон до пропіленгліколю [14]. При гідролізі мальтози, який перебігає на два

порядки повільніше за сахарозу [16], утворюються дві молекули глюкози, які мають ізомеризуватись до фруктози, щоб цільовим продуктом став пропіленгліколь за вищенаведеною схемою. Тобто, слід очікувати більш ефективного гідрогенлізу сахарози за мальтозу до пропіленгліколю. Наш експеримент це підтверджує (таблиця). У разі гідрогенлізу мальтози на  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі при  $170\text{ }^\circ\text{C}$  концентрація 1,2-пропандіолу становить лише  $0.04$  ммоль/мл при її  $81\%$  конверсії, тоді як для цукрози концентрація пропіленгліколю досягає  $0.23$  ммоль/мл за її повної конверсії. Основним побічним продуктом гідрогенлізу мальтози з її  $81\%$  конверсією є сорбітол. Тобто, причиною низького виходу пропіленгліколю є не низька швидкість гідролізу мальтози, а висока швидкість гідрування утвореної глюкози, яка не встигає  $\text{C}_2\text{-C}_3$  деконденсуватись для утворення  $\text{C}_2\text{-}_3$  поліолів. Низька концентрація пропіленгліколю вказує на те, що мальтозу, як і крохмаль з  $\alpha\text{-C}_1\text{-O-C}_4$  зв'язками, малоперспективно використовувати як вихідну речовину для одержання пропіленгліколю.

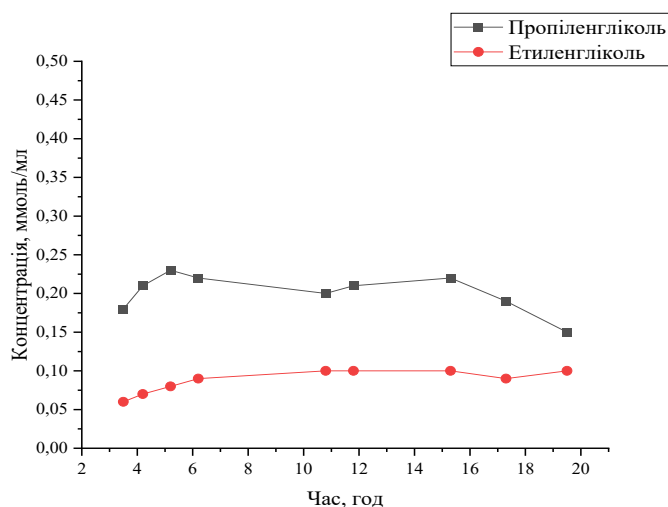
В таблиці представлено результати гідрогенлізу цукрози на чотирьох Cu-вмісних нанесених оксидах. Найбільшу концентрацію пропіленгліколю у  $0.23$  ммоль/мл було одержано на  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі, на інших зразках вона змінюється в інтервалі  $0.12\text{-}0.08$  ммоль ПГ/мл (таблиця) при  $170\text{ }^\circ\text{C}/4.0$  МПа  $\text{H}_2$ . Отже, введення оксиду хрому до складу  $23\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  сприяє перебігу цільової реакції.

**Таблиця.** Концентрація пропіленгліколю та етиленгліколю в продуктах реакції гідрогенлізу  $10\%$  розчину цукрози ( $0.29$  ммоль/мл) на мідьвмісних оксидах ( $170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4.0$  МПа  $\text{H}_2$ ,  $0.8$  ммоль  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{Год}$ )

Каталізатор	Концентрація діолів в продуктах реакції, ммоль/мл		Конверсія, %
	Пропіленгліколь	Етиленгліколь	
$23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.23	0.07	100
$23\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.12	0.04	86
$25\text{Cu}-1.5\text{ZrO}_2-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.11	0.02	79
$20\text{Cu}-5\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.08	0.02	-
$23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3^*$	0.04	0.03	81
$23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	0.32	0.09	100

\*  $10\%$  метанольно-водний розчин мальтози ( $0.29$  ммоль/мл);

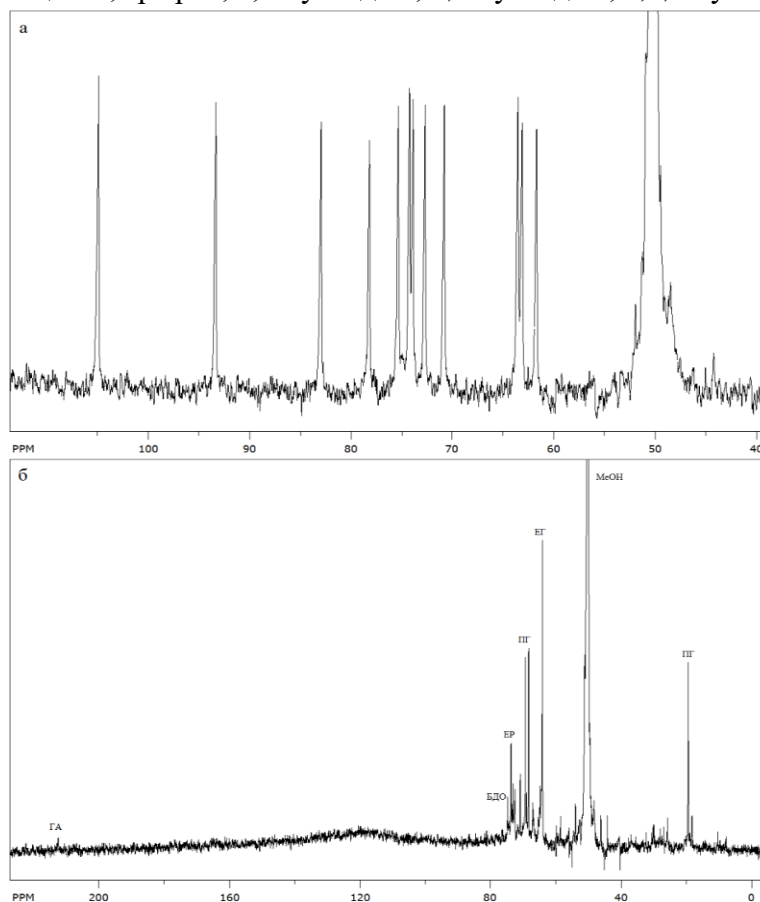
\*\*  $10\%$  водний розчин глюкози ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4.0$  МПа  $\text{H}_2$ ,  $1.6$  ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{Год}$  [14])



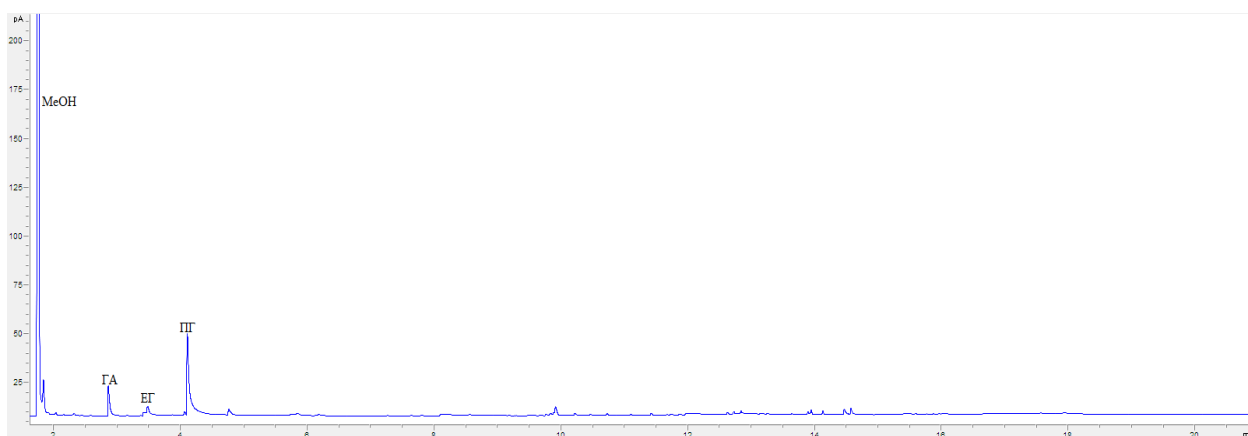
**Рис. 1.** Зміна концентрацій пропіленгліколю та етиленгліколю в продуктивній суміші від часу реакції на  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі ( $170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4.0$  МПа,  $0.8$  ммоль цукрози/ $\text{Г}_{\text{кат}}/\text{Год}$ )

Концентрація цільових діолів в продуктах реакції при перетворенні цукрози на  $23\text{Cu-1Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  мало змінюється протягом 18 годин роботи каталізатора і є в межах 0.18-0.22 ммоль/мл для пропіленгліколю і 0.06-0.10 ммоль/мл для етиленгліколю (рис. 1).

На рис. 2 та 3 наведено  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектри та хроматограма продуктової суміші, одержаної на  $23\text{Cu-1Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі. Окрім пропіленгліколю та етиленгліколю у продуктах реакції також було зафіксовано гідроксиацетон, ерітрол, 1,2-бутандіол, 1,4-бутандіол, 1,2,4-бутантріол, сорбітол.



**Рис. 2.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектри: (а) вихідного розчину цукрози; (б) продуктів гідрогенлізу 10 % метанольно-водного розчину цукрози на  $23\text{Cu-1Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі (170°C, 4.0 МПа, 0.8 ммоль  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}/\Gamma_{\text{кат}}/\text{Год}$ )



**Рис. 3.** Хроматограма продуктів гідрогенлізу 10 % метанольно-водного розчину цукрози на  $23\text{Cu-1Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі (MeOH - метанол, ГА - гідроксиацетон, ЕГ - етиленгліколь, ПГ - пропіленгліколь)

Вихід пропіленгліколю на більш селективному  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі можна оцінити як  $Y = 0.23/0.29/4 \cdot 100 = 20\%$  від теоретичного значення по реакції  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 8\text{H}_2 = 4\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Тут  $0.29$  ммоль/мл вихідна концентрація  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ,  $0.23$  ммоль/мл – концентрація  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$  в продукті. Слід зауважити, що при перетворенні глюкози на  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі концентрація пропіленгліколю складала  $0.32$  ммоль/мл (таблиця) з виходом по пропіленгліколю у  $30\%$  [14]. Це означає, що в описаному експерименті з  $1$  кг глюкози можна одержати  $0.25$  кг пропіленгліколю, а з  $1$  кг цукрози лише  $0.18$  кг, що вказує на недоцільність використання цукрози як вихідної сировини для одержання  $\text{C}_{2-3}$  діолів.

### Висновки

Таким чином, проведено гідрогеноліз  $10\%$  метанольно-водного розчину цукрози на чотирьох нанесених на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Cu-вмісних оксидах при  $170^\circ\text{C}$  та тиску водню у  $4.0$  МПа з застосуванням проточного реактора. Показано, що селективний  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор забезпечує продуктивність по пропіленгліколю у  $0.7$  ммоль/Г<sub>кат</sub>/год при навантаженні на каталізатор  $0.8$  ммоль  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ /Г<sub>кат</sub>/год. Проте, порівняння продуктивностей  $23\text{Cu}-1\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатора по пропіленгліколю при гідрогенолізі  $10\%$  розчинів цукрози ( $0.7$  ммоль/Г<sub>кат</sub>/год) і глюкози ( $0.9$  ммоль/Г<sub>кат</sub>/год) показує, що глюкоза більш придатна для одержання пропіленгліколю, ніж цей дисахарид.

### Література

1. Sullivan C.J. Propanediols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2005. 452.
2. Okolie J.A. Insights on production mechanism and industrial applications of renewable propylene glycol. *iScience*, 2022, **25**(9), 104903.
3. Ruppert A.M., Weinberg K., Palkovits R. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2564–2601.
4. Hirano Y., Sagata K., Kita Y. Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/Catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures. *Appl. Catal. A*, 2015, **502**, 1–7.
5. Шаранда М.Є., Левицька С.І., Прудіус С.В., Милін А.М., Брей В.В. Дослідження гідрогенолізу глюкози на Cu-оксидах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2018, **9**(2), 134–144.
6. Baniamerian H., Høj M., Beier M.J., Jensen A.D. Catalytic conversion of sugars and polysaccharides to glycols: A review. *Appl. Catal. B*, 2023, **303**, 1–22.
7. <https://www.isosugar.org/prices.php>
8. <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/propylene-glycol-price-index>
9. Zartman W.H., Adkins H. Hydrogenolysis of sugars. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**(11), 4559–4563.
10. Van Ling G., Ruijterman C., Vlugter J.C. Catalytic hydrogenolysis of saccharides: Part I. Qualitative and quantitative methods for the identification and determination of the reaction products. *Carbohydr. Res.*, 1967, **4**(5), 380–386.
11. Saxena U., Dwivedi N., Vidyarthi S.R. Effect of catalyst constituents on (Ni, Mo, and Cu)/kieselguhr-catalyzed sucrose hydrogenolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 1466–1473.
12. García-Bosch N., Especel C., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Tracking the paths for the sucrose transformations over bifunctional Ru-POM/AC catalysts. *Catal. Today*, **2020**, 357, 113–121.
13. Sreekantan S., Balachandran Kirali A.A., Marimuthu B. Catalytic conversion of sucrose to 1,2-propanediol over alumina-supported Ni–Mo bimetallic catalysts. *Sustainable Energy Fuels*, 2022, **6**, 3681–3689.

14. Горбанюк І.С., Трачевський В.В., Брей В.В. Гідрогеноліз водних розчинів глюкози до пропіленгліколю на мідьвмісних каталізаторах. *Теоретична та експериментальна хімія*, 2024, **60**(3), 179–183.
15. Шаранда М.Є., Левицька С.І., Брей В.В. Конверсія сорбіту в пропіленгліколь. *Каталіз та нафтохімія*, 2015, **24**, 18–23.
16. Marzo M., Gervasini A., Carniti P. Hydrolysis of disaccharides over solid acid catalysts under green conditions. *Carbohydr. Res.*, 2012, **347**, 23–31.

### References

1. Sullivan C.J. Propanediols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2005. 452.
2. Okolie J.A. Insights on production mechanism and industrial applications of renewable propylene glycol. *iScience*, 2022, **25**, 104903.
3. Ruppert A.M., Weinberg K., Palkovits R. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2564–2601.
4. Hirano Y., Sagata K., Kita Y. Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/Catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures. *Appl. Catal. A*, 2015, **502**, 1–7.
5. Sharanda M.E., Levytska S.I., Prudius S.V., Mylin A.M., Brei V.V. Study of glucose hydrohenolysis on Cu-oxides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 2018, **9**(2), 134–144. [in Ukrainian].
6. Baniamerian H., Høj M., Beier M.J., Jensen A.D. Catalytic conversion of sugars and polysaccharides to glycols: A review. *Appl. Catal. B*, 2023, **303**, 1–22.
7. <https://www.isosugar.org/prices.php>
8. <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/propylene-glycol-price-index>
9. Zartman W.H., Adkins H. Hydrogenolysis of sugars. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**(11), 4559–4563.
10. Van Ling G., Ruijterman C., Vlugter J.C. Catalytic hydrohenolysis of saccharides: Part I. Qualitative and quantitative methods for the identification and determination of the reaction products. *Carbohydr. Res.*, 1967, **4**(5), 380–386.
11. Saxena U., Dwivedi N., Vidyarthi S.R. Effect of catalyst constituents on (Ni, Mo, and Cu)/kieselguhr-catalyzed sucrose hydrogenolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 1466–1473.
12. García-Bosch N., Especel C., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Tracking the paths for the sucrose transformations over bifunctional Ru-POM/AC catalysts. *Catal. Today*, **2020**, 357, 113–121.
13. Sreekantan S., Balachandran Kirali A.A., Marimuthu B. Catalytic conversion of sucrose to 1,2-propanediol over alumina-supported Ni–Mo bimetallic catalysts. *Sustainable Energy Fuels*, 2022, **6**, 3681–3689.
14. Horbaniuk I.S., Trachevskiy V.V., Brei V.V. Hydrogenolysis of water solutions of glucose into propylene glycol on copper-containing catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 2024, **60**(3), 179–183. [in Ukrainian].
15. Sharanda M.E., Levytska S.I., Brei V.V. Conversion of sorbitol into propylene glycol on Cu-containing oxides. *Catalysis and Petrochemistry*, 2015, **24**, 18–23. [in Ukrainian].
16. Marzo M., Gervasini A., Carniti P. Hydrolysis of disaccharides over solid acid catalysts under green conditions. *Carbohydr. Res.*, 2012, **347**, 23–31.

Надійшла до редакції 25.10.2024

## Hydrogenolysis of disaccharides into propylene glycol on copper-containing oxides

Anatolii M. Varvarin <sup>1</sup>, Ivan S. Horbaniuk <sup>1</sup>, Volodymyr V. Trachevskiy <sup>2</sup>, Volodymyr V. Brei <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: brei@ukr.net

<sup>2</sup> Technical center of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 Pokrovska Str., Kyiv, 04070, Ukraine

The hydrogenolysis of 10 % methanol-water solutions of sucrose and maltose to propylene glycol on supported copper-containing catalysts in flow reactor was studied. The highest concentration of propylene glycol in the reaction products (0.23 mmol/ml) has been obtained in the hydrogenolysis of sucrose on 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with its full conversion at 170 °C/4.0 MPa H<sub>2</sub> and a load on catalyst of 0.8 mmol C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>/g<sub>cat</sub>/h. At that, the catalyst productivity towards propylene glycol consists 0.7 mmol/g<sub>cat</sub>/h. Hydrogenolysis of maltose in these conditions is characterized by 81 % conversion and low (0.04 mmol/ml) concentration of propylene glycol in the reaction products. The main byproducts of sucrose hydrogenolysis are ethylene glycol, hydroxyacetone, 1,2-butanediol, 1,4-butanediol and sorbitol. Concentration of propylene glycol in the reaction products of sucrose hydrogenolysis on 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> does not change significantly (0.23-0.18 mmol/ml) during 18 h of catalyst operation. Comparison of the productivities of 23Cu-1Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to propylene glycol in hydrogenolysis of 10 % solutions of sucrose (0.7 mmol/g<sub>cat</sub>/h) and glucose (0.9 mmol/g<sub>cat</sub>/h) suggests that glucose is more suitable for the production of propylene glycol than studied disaccharides.

**Keywords:** hydrogenolysis, sucrose, maltose, propylene glycol, copper-containing catalyst