

## Гідрогеноліз глюкози та фруктози в розчинах гліколів на CuO-MgO-ZrO<sub>2</sub> каталізаторі

М.Є. Шаранда, Є.А. Бондаренко

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України вул. Генерала Наумова, 13;  
03164 Київ, Україна, тел.: (044) 594-02-39 [mykhailo\\_sh@ukr.net](mailto:mykhailo_sh@ukr.net)

Етиленгліколь та пропіленгліколь є важливими представниками поліолів. У промисловому масштабі їх отримують переважно з нафтохімічної сировини. В останні десятиліття, активізуються зусилля виробництва поліолів з біовідновлюваної сировини- вуглеводів.

Загальною тенденцією гідрогенолізу моноцукрів є рідинно-фазний процес із застосуванням змішаних метал-оксидних каталізаторів, за температури 120-220 °С та тиску 3 МПа і вище. Високий тиск використовують для підвищення розчинності водню, а також через високий парціальний тиск легколетких розчинників. Ми припустили, що застосування розчинника з високою температурою кипіння могло б дозволити проводити гідрогеноліз за значно нижчого тиску. Серед таких розчинників особливий інтерес становлять етиленгліколь та пропіленгліколь, котрі одночасно є основними продуктами гідрогенолізу моноцукрів. В цій роботі досліджено процес гідрогенолізу глюкози та фруктози на каталізаторі Cu/MgO-ZrO<sub>2</sub> за температури 160-200 °С та тиску 0.1-0.3 МПа в проточному реакторі в розчинниках, котрі є одночасно цільовими продуктами реакції – в етиленгліколі та/або пропіленгліколі. Для ідентифікації продуктів реакції використовували газову хроматографію та <sup>13</sup>C ЯМР. Знайдено, що розчинність глюкози в пропіленгліколі становить 21 % мас, а в етиленгліколі 62 % мас. Встановлено, що процес гідрогенолізу може протікати за тиску, близького до атмосферного. За цих умов конверсія гексоз сягає 96-100 %. Продуктами реакції є переважно пропіленгліколь та етиленгліколь. Сумарна селективність за C<sub>2-3</sub>-поліолами становить 90-94 %, тобто є вищою, ніж при гідрогенолізі глюкози в водному розчині.

**Ключові слова:** етиленгліколь, пропіленгліколь, каталізатор, гідрогеноліз, глюкоза, фруктоза, атмосферний тиск.

### Вступ

Поліоли є промислово важливими хімічними речовинами для цілого ряду комерційних застосувань. Ринок поліолів, зокрема етиленгліколю (ЕГ) та пропіленгліколю (ПГ), розширюється в усьому світі, причому ринок ЕГ значно більший ринку ПГ. Останнім часом виріс інтерес до цих поліолів у зв'язку з синтезом біовідновлюваних полімерів на основі молочної кислоти [1,2] та гліколевої кислоти [3]. Гліколі отримують в промисловому масштабі шляхом гідратації відповідних алкіленоксидів - продуктів окислення етилену і пропілену, тобто з нафтохімічної сировини у декілька стадій.

В останні роки активізувалися зусилля з виробництва поліолів з біовідновлюваної сировини, зокрема, з вуглеводів, котрі є легко доступними та відновлювальними продуктами біомаси. Етиленгліколь і пропіленгліколь можуть бути отримані шляхом селективного розщеплення зв'язків С-С вуглеводу на фрагменти

C<sub>2</sub> та/або C<sub>3</sub>. Відомо декілька традиційних способів одержання C<sub>2-3</sub>-поліолів з біовідновлюваної сировини, таких як ферментація, гідрогеноліз та гідроформілювання.

П'ятистадійний процес ферментації включає зброджування глюкози до етанолу і діоксиду вуглецю з наступним перетворенням етанолу в етилен, етилену в етиленоксид і етиленоксиду в етиленгліколь. При цьому, на моль ферментованої глюкози утворюється два моля діоксиду вуглецю разом з двома молями етанолу. Таким чином, не більше 67 % вуглецю, присутнього в глюкозі, може бути перетворено в етиленгліколь. В цьому відношенні каталітичні перетворення навіть за селективності в 80 % мають певну перевагу в порівнянні з біоперетвореннями.

Процес гідрогенолізу згідно деяких точок зору [4-7] є двостадійним. При цьому глюкоза відновлюється до сорбіту з подальшим гідрогенолізом сорбіту до C<sub>2-3</sub>-поліолів. Основними продуктами є етиленгліколь та пропіленгліколь, причому пропіленгліколю утво-

рюється більше, в порівнянні з етиленгліколем. Спостерігається також утворення побічних продуктів, таких як метан, метанол, етанол, пропанол, гліцерин, 1,2-бутандіол, ерітрит.

Проте на сьогодні загальноприйнятою [8-10] є альтернативна схема, згідно якої гідрогеноліз з розривом С-С зв'язку відбувається в розгорнутій формі фруктози. Її частка, однак, є незначною. Процес включає кілька стадій:

- розкриття циклічної форми глюкози;
- епімеризація глюкози до фруктози;
- розрив зв'язку C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>;
- подальші перетворення сполук, що при цьому утворилися, зокрема їх дегідратація та гідрування.

Одержані нами раніше результати [11], цілком узгоджуються з цією схемою: на змішаному мідь-оксидному каталізаторі Cu/MgO-ZrO<sub>2</sub> гідрогеноліз глюкози протікав за тиску в 3-4 МПа і температури в 160-200 °С, тоді як сорбіт піддавався гідрогенолізу зі співрозмірною швидкістю вище 200 °С. Сумарна селективність за С<sub>2,3</sub>-поліолами становила до 86 %. Вказані умови є оптимальними для ефективного перебігу реакцій гідрування на мідь-оксидних каталізаторах. За температури в 160-180 °С і тиску в 1-2 МПа відбувається гідрування гідроксиацетону до пропіленгліколю на Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі [12], а також за тиску 3,5 МПа та температури 160 °С гідрування гліколевого альдегіду до етиленгліколю [13] на каталізаторі Ru/C в розчині етиленгліколю зі слідами ацетонітрилу.

Останнім часом досягнуто значного прогресу в отриманні поліолів з первинних біовідновлюваних ресурсів [14,15]. Зокрема, відомі приклади одностадійних процесів селективного отримання 1,2-пропіленгліколю з бульби топінамбура з використанням Ni-W каталізатора [14]. Описано процеси в одному реакторі для гідролізу целюлози і гідрування гексозо-вмісних продуктів гідрогенолізу з отриманням етиленгліколю та пропіленгліколю [15]. Коли гексозою, отриманою з біомаси, переважно є глюкоза, то основним продуктом є етиленгліколь, а обробка біомаси топінамбура (що містить переважно інулін) в якості основного продукту гідрогенолізу дає пропіленгліколь.

Загальною тенденцією всіх зазначених робіт є рідинно-фазний процес із застосуванням змішаних метал-оксидних каталізаторів, що здійснюється за температури 120-220 °С та доволі високого тиску - вище 3 МПа. Одним із резонів застосування такого тиску є бажання підвищити розчинність водню, а також високий парціальний тиск застосовуваних легколетких розчинників.

На наш погляд, застосування розчинника з високою температурою кипіння могло б дозволити проводити гідрогеноліз за значно нижчого тиску. Серед таких розчинників особливий інтерес становлять етиленгліколь та пропіленгліколь, котрі одночасно є основними продуктами гідрогенолізу моноцукрів. Тому

предметом нашого дослідження був гідрогеноліз моноцукрів – глюкози та фруктози в етиленгліколі та в пропіленгліколі.

### Експериментальна частина

В роботі було використано пропіленгліколь ТУ 2632-146-44493179-11 кваліфікації ЧДА, етиленгліколь ГОСТ 10164-75 кваліфікації ЧДА. В якості гексоз були вибрані фруктоза марки «харч.» партія LS2P00251506-247 та глюкоза марки «фарм.» партія 201606-05.

В якості каталізатора, був застосований змішаний оксид CuO/MgO-ZrO<sub>2</sub> синтезований методом співосадження з розчинів Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> розчином гідроксиду амонію з подальшим нанесенням Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, висушуванням при 120 °С та кальцинуванням при 600 °С протягом 2 год. Вміст CuO в каталізаторі становив 35 мас %, атомне співвідношення Mg/Zr = 7.5, S<sub>птг</sub> = 50 м<sup>2</sup>/г, V пор = 0.2 см<sup>3</sup>/г, r<sub>ср</sub> = 6.9 нм.

Дослідження проводили в проточному реакторі з нержавіючої сталі з фіксованим шаром каталізатора. В реактор було завантажено каталізатор CuO/MgO-ZrO<sub>2</sub>. Вільний об'єм над каталізатором був заповнений інертним наповнювачем (кварцом).

Каталізатор відновлювали подачею водню 30 мл/хв при підйомі температури від 150 °С до 240 °С протягом 3 год. Після завершення відновлення каталізатора в реакторі встановлювали задану температуру і заданий тиск газового середовища. Робочу суміш подавали у верхній фланець реактора за допомогою шприц-помпи Orion model 361 з об'ємною швидкістю 1 – 4 год<sup>-1</sup>, що забезпечувало плівковий режим стікання розчину по зернах каталізатора. По прямомутоку з розчином, в міжзерновому просторі здійснювався потік водню. Мольне співвідношення [H<sub>2</sub>/глюкоза] становило 8. Температура в реакторі варіювалась в межах 160-220 °С, навантаження на каталізатор 1-4 ммоль/год/г<sub>кат</sub>, тиск 0.1-0.3 МПа.

Продукти реакції аналізували за допомогою <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400) та газової хроматографії (Chrom 5 з колонкою 20 м з привитою поліметилфенілсилоксановою фазою та полум'яноіонізаційним детектором).

Для ідентифікації продуктів за ЯМР спектрами користувались даними AIST Spectral Database [16], та розрахунковими спектрами, одержаними за допомогою програми NMR predict [17], а також NMRShiftDB.

Конверсію глюкози та фруктози визначали за співвідношенням молярних концентрацій цих реагентів у продуктах реакції та в стартовій суміші, визначених з інтенсивності їх сигналів <sup>13</sup>C ЯМР:

$$K_i = 100 \cdot (1 - M_{пр}/M_o)$$

де M<sub>пр</sub> та M<sub>о</sub> – молярність (моль/1000 г) фруктози або глюкози відповідно до реакції та після реакції.

Таблиця 1. Максимальна концентрація глюкози та фруктози в С<sub>2-3</sub> поліолах при 60 °С

Поліол-розчинник	Глюкоза, %мас	Фруктоза, %мас	Сорбіт, %мас
Етиленгліколь	62	75	45
Пропіленгліколь	21	22	17

Селективність вираховували як співвідношення мольної концентрації даного продукту до суми мольних концентрацій всіх продуктів, визначених на основі хроматографії і верифікованих за інтенсивністю їх сигналів <sup>13</sup>С ЯМР:

$$S_i = 100 * (C_i / \sum_{1-n} C_i)$$

де С<sub>і</sub> - мольна концентрація і-го компоненту

При цьому від молярності пропіленгліколю та етиленгліколю відраховували їх початкову концентрацію в стартовому розчині (10.81 моль/1000 г для пропіленгліколю та 12.50 моль/1000 г для етиленгліколю).

#### Результати досліджень та їх обговорення

В ході приготування робочих розчинів було встановлено, що розчинність глюкози та фруктози в етиленгліколі та в пропіленгліколі є доволі високою (Табл. 1). При цьому розчинність фруктози значно вища, ніж глюкози, а етиленгліколь є значно кращим розчинником, ніж пропіленгліколь. Висока розчинність цих гексоз досягається лише при повільному додаванні моносахаридів та постійному перемішуванні протягом 3-4 год за температури в 60 °С.

Висока розчинність глюкози та фруктози, ймовірно, обумовлена можливістю утворення комплексів за

участі моноцукрів та гідроксильних груп гліколів. Так, в <sup>13</sup>С ЯМР спектрі водного розчину фруктози (Рис.1а) наявні лише 6 інтенсивних сигналів, що відповідають бета-D-фруктопіранозі та 12 слабких сигналів від D-фруктофуранози. В розчинах фруктози в етиленгліколі та в пропіленгліколі крім цих сигналів наявні також слабкі сигнали від альфа- та бета-глюкопіранози, що свідчить про епімеризацію фруктози до глюкози. Аналогічно, в спектрах розчину глюкози в поліолах з'являються слабкі сигнали 81, 82, 83 м.ч., що відповідають фруктозі. Таким чином, при розчиненні моноцукрів у гліколях за доволі низької температури (60 °С) здійснюються процеси епімеризації, котрі передбачають наявність розгорнутої форми цих моноцукрів.

Крім цього, в ЯМР спектрах спостерігається лінія 107.8 м.ч., котра може бути приписана ацеталю (оксолану), утвореному розгорнутою формою моносахариду та гліколем. При цьому в пропіленгліколі (Рис. 1в) ці сигнали значно слабкіші. У водних розчинах цих сигналів не спостерігається. Ймовірно, утворення таких структур сприяє підвищенню розчинності моноцукрів. Так, розчинність сорбіту – С<sub>6</sub> поліолу, що не містить карбонільної групи, є значно нижчою, ніж відповідної йому альдози – глюкози (Табл. 1).

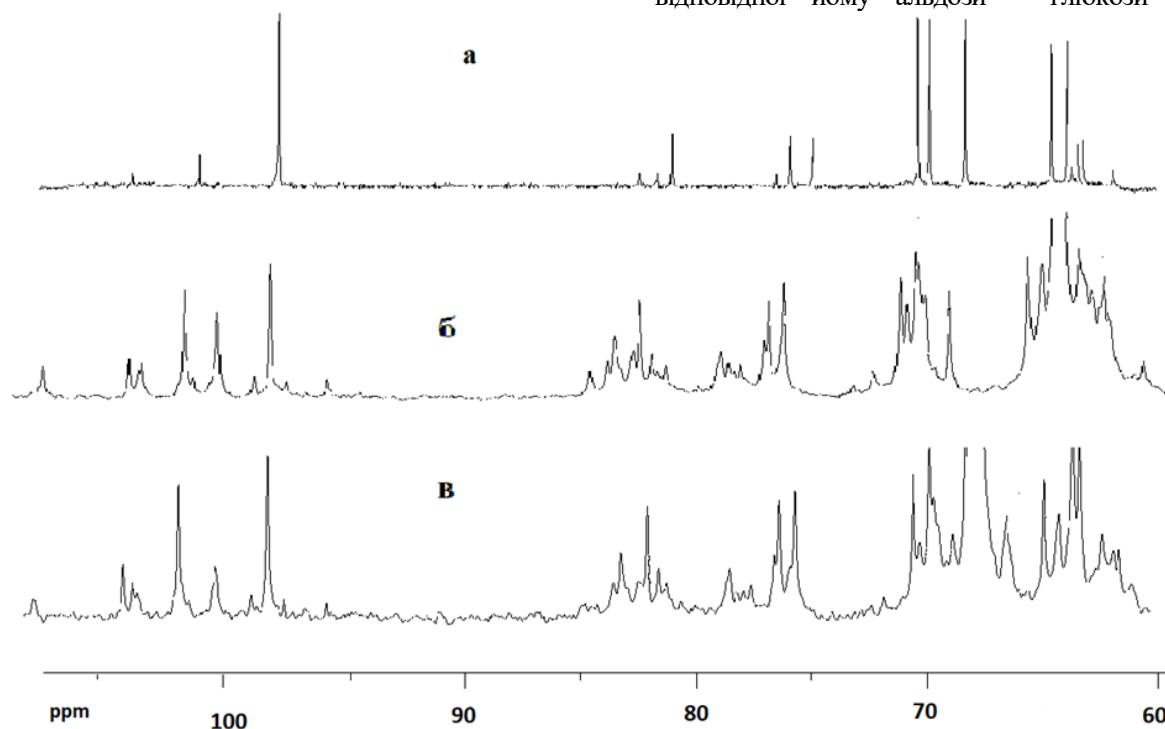


Рис.1 <sup>13</sup>С ЯМР спектри розчину фруктози: в воді (а), в етиленгліколі (б) та в пропіленгліколі (в)

Висока температура кипіння гліколів (197 °С для етиленгліколю і 187 °С для пропіленгліколю) дозволяє вести процес гідрогенлізу в рідкій фазі за тиску в 0.1-0.2 МПа та температури в 160-200 °С. Розподіл продуктів гідрогенлізу 20 % розчинів глюкози та фруктози подано в Табл. 2. Дані таблиці показують, що основними продуктами перетворення є пропіленгліколь, етиленгліколь та гліцерин. Серед інших продуктів гідрогенлізу наявні гідроксиацетон, етанол, карамелеподібні речовини невизначеної будови.

Конверсія глюкози, а також селективність за сумою C<sub>2-3</sub>-поліолів є вищою в порівнянні з тим, що ми спостерігали при гідрогенлізі на Cu/MgO-ZrO<sub>2</sub> катализаторі у водному середовищі [11].

За даними <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії [18] в 0.18 М водному розчині фруктози при 20 °С рівноважний вміст кето-форми складає тільки 0.5 %.

Ймовірно, завдяки взаємодії гідроксилів гліколю з карбонільною групою полегшується розкриття циклічної форми моноцукрів. Першим актом розкриття циклічної форми є депротонування глюкози та фруктози на основних центрах катализатора.

Співвідношення кислотності моноцукрів та розчинників може справляти певний вплив на цей процес. Так, у водному розчині глюкоза та фруктоза є доволі сильними протонодонорами: їх рKa становить 12.2 [19]. Для води рKa = 14.0 [20] а для етиленгліколю та пропіленгліколю приводять значення рKa відповідно 15.1 [21] та 14.9 [22]. Тобто, гліколі є значно слабкішими протонодонорами, ніж вода і ніж вказані моноцукри. Тому адсорбція фруктози та глюкози на основних центрах катализатора відбувається легко з подальшим відривом протона і розкриттям циклічної форми.

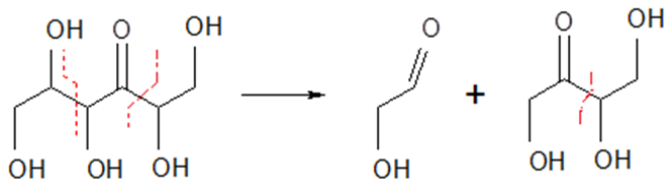
Наступною стадією є власне розрив С-С зв'язків. При цьому молекула фруктози розривається переважно по С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub> зв'язку з подальшою дегідратацією та гідруванням, що продукує пропіленгліколь, як це неодноразово обговорювалось [8-11].

Утворення етиленгліколю з фруктози можливе внаслідок розриву С<sub>2</sub>-С<sub>3</sub> зв'язку, а також завдяки перегрупуванню Лобрі де Брюїна ван Екенштейна з міграцією карбонільної групи фруктози до С<sub>3</sub> атома з

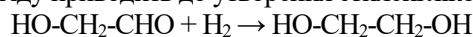
Таблиця 2. Конверсія та селективність за продуктами перетворення 20 % мас розчинів глюкози та фруктози в етиленгліколі та в пропіленгліколі

Розчин	Т, °С	Х, %	Селективність за компонентами продукту, % моль			
			Етиленгліколь	Пропіленгліколь	Гліцерин	Інші
Фруктоза-етиленгліколь	160	93	73,4	16,1	3,9	6,6
	180	98	75,5	15	4,4	5,1
	200	100	74,3	12,7	4,3	8,7
	220	100	66,9	11,1	4,4	17,6
Глюкоза-етиленгліколь	160	90	31,5	57,5	2,9	8,1
	180	96	32,1	58,7	2,8	6,4
	200	100	36,1	53,9	2,1	7,9
Фруктоза-пропіленгліколь	160	91	10,2	80,2	2,3	7,3
	180	97	14,9	79,5	2,2	3,4
	200	100	19,9	75,4	4,1-	4,7
Глюкоза-пропіленгліколь	140	85	18,2	65,9	6,1	9,8
	160	91	22,8	64,3	6,4	6,5
	180	95	24,5	62,5	6,7	6,3
	200	97	21,2	65,1	7,2	6,5
	220	100	18	61,4	7,4	13,2

подальшим розривом C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> зв'язку, що продукує глікольовий альдегід:



Коли розчинником є етиленгліколь, це перегрупування, вочевидь, відбувається швидше, ніж у водному розчині та в пропіленгліколі, що підвищує селективність гідрогенлізу за етиленгліколем. Утворена тетроза в свою чергу також може зазнавати гідрогенлізу по C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> зв'язку з утворенням гліколевого альдегіду. Подальше гідрування гліколевого альдегіду приводить до утворення етиленгліколю:



При гідрогенлізі глюкози етиленгліколь також може утворюватись шляхом розриву зв'язків C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Згідно розрахунків, викладених в роботі [23] найбільша довжина і найменша енергія зв'язку відноситься до C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> та C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, а енергія гідрування оксиальдегідної форми глюкози (-0.715 eВ) є на порядок більшою, ніж циклічної (-0.022 eВ, піраноза, +0.434 eВ, фураноза).

При гідрогенлізі глюкози у водних розчинах утворюється значна кількість молочної кислоти та етанолу [11]. Оскільки вміст води в гліколевих розчинах є не

значним, продукування молочної та піровиноградної кислот, а також етанолу є набагато меншим, ніж у водному розчині.

При підвищенні температури спостерігається незначне зростання селективності за етиленгліколем та зменшення селективності за пропіленгліколем. За температури в реакторі нижче 160 °С спостерігається закономірне зменшення конверсії поліолів, а підвищення температури понад 200 °С приводить до збільшення частки побічних продуктів. Таким чином, з наведених даних видно, що оптимальною є температура в 180-200 °С.

Залежність конверсії та селективності продуктів від тиску за температури 180 °С подано в Табл. 3.

Зміна тиску в межах 0.1-0.3 МПа не справляє суттєвого впливу на конверсію глюкози та селективність за поліолами. Отже, швидкість дифузії водню до поверхні каталізатора в плівковому режимі потоку розчину є досить високою. Проте висока конверсія глюкози досягається лише за навантаження в 1-2 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год (Табл. 4).

Збільшення навантаження на каталізатор до 4 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год приводить до значного зниження конверсії та селективності за поліолами. Тобто, допустиме навантаження, ймовірно, лімітовано дифузиею водню до поверхні і його дефіцитом в порах каталізатора. Пропіленгліколь та етиленгліколь можуть бути виділені з реакційної суміші вакуумною дистиляцією за тиску в 20 мБар і температури 100 °С.

Таблиця 3. Залежність конверсії глюкози та селективності продуктів від тиску за навантаження в 2 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год за температури 180 °С

Тиск, МПа	Конверсія, %	Селективність, %		
		ПГ	ЕГ	Інші
0,1	98	32	61	7
0,2	96	33,5	60	6,5
0,3	97	31	59	8

Таблиця 4. Залежність конверсії глюкози та селективності продуктів від навантаження на каталізатор за тиску в 0,2 МПа і температури в 180 °С

Навантаження, ммоль/Г <sub>кат</sub> /год	Конверсія, %	Селективність, %		
		ПГ	ЕГ	Інші
1	98	25	66	9
2	96	33,5	60	6,5
4	87	31	53	16

### Висновки

Гідрогеноліз глюкози та фруктози в розчинах, де розчинниками є цільові продукти – етиленгліколь або пропіленгліколь – протікає на мідь-вмісному катализаторі за низького тиску (0.1-0.3 МПа) і помірної температури (160-200 °С) та забезпечує сумарну селективність за C<sub>2-3</sub>-поліолами на рівні 90-94 %.

### Література

1. Kaplan D. L. *Biopolymers from Renewable Resources*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1998. 411.
2. Пат. 2 355 694 С2, МПК C07F 3/00, C07F 5/06, C07F 7/30. Федюшкин И.Л., Чудакова В.А., Черкасов В.К. Катализатор получения полилактоидов и способ его синтеза. Россия. 20.05.2009. Бюл. № 14.
3. Кедик, С. А., Жаворонок, Е. С., Седишев, И. П., Панов, А. В., Суслов, В. В., Петрова, Е. А., Ерёмин, Д. В. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2013. 3(2). 18-32.
4. Пат. 6,297,409 В1. IPC C07C 31/26. Choque J.-C., Fleche G.. Continuous process for the preparation of a high-purity hydrogenated ose by catalytic hydrogenation. USA. 2.10.2001. Appl. No.: 09/506,519.
5. Пат. 2008/0228014 А1. IPC C07C 29/00. Bloom P. Hydrogenolysis of Glycerol and Products Produced Therefrom. USA. 18.09.2008. Appl. No.: 12/130,124.
6. Пат. 4,476,331. IPC C07C 29/136. Dubeck M., Knapp G.G. Two stage hydrogenolysis of carbohydrate to glycols using sulfide modified ruthenium catalyst in second stage. USA. 9.10.1984. Appl. No.: 529,727.
7. Пат. 4,430,253. IPC B01J 27/02. Dubeck M., Knapp G.G. Sulfide-modified ruthenium catalyst 11.02.1982. Appl. No.: 348,026.
8. Неницеску К.Д. *Органическая химия*. Т.1. Москва, 1963. 863с.
9. Шаранда М.Є., Левицька С.І., Брей В.В. Конверсія сорбіту в пропіленгліколь на Cu-вмісних оксидах. *Каталіз та нафтохімія*. 2015. 24. 18-23
10. Barclay T., Ginic-Markovic M., Johnston M. R., Cooper P., Petrovsky N. Observation of the keto tautomer of D-fructose in D<sub>2</sub>O using 1H NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 2012. 347(1): 136-141.
11. Шаранда М.Є., Левицька С.І., Прудіус С.В., Брей В.В. Дослідження гідрогенолізу глюкози на Cu-оксидах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2018. 9. № 2. 134-144.
12. Шаранда М.Є., Сонцев В.М., Прудіус С.В., Иньшина Е.И., Брей В.В. Превращение глицерина в 1,2-пропандиол на бифункциональных катализаторах. *Химия, физика и технология поверхности*. 2012. Т. 3, N 1. С. 61-65.
13. Пат. 9,926,247. IPC C07C 29/145, C07C 29/76, B01J 6/00, C07C 45/52. Spangenberg, M. Taarning E. Process for the preparation of ethylene glycol from sugars. USA. 18.05.2017. Appl. No.: 15/322,680.
14. Brent H. Shanks Conversion of Biorenewable Feedstocks: New Challenges in Heterogeneous Catalysis *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 21, 10212-10217
15. Zhou L., Wang A., Li C., Zheng M., Zhang T. Selective Production of 1,2-Propylene Glycol from Jerusalem Artichoke Tuber using Ni-W<sub>2</sub>C/AC. *Catalysts. ChemSusChem*, 2012. 5(5). 932-938.
- 16 [https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi).
17. <https://www.nmrdb.org>
18. Barclay T. Ginic-Markovic M., Johnston M. R., Cooper P., Petrovsky N. Observation of the keto tautomer of D-fructose in D<sub>2</sub>O using 1H NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 2012. 347(1): 136.
19. <http://chemister.ru/Database/Tables/pKa.php?pageNum=1>
20. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Organic\\_Chemistry\)/Alcohols/Properties\\_of\\_Alcohols/Acidities\\_of\\_Alcohols](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Alcohols/Properties_of_Alcohols/Acidities_of_Alcohols)
21. [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B3%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D1%8C#cite\\_note-\\_3beeb8039ceb31da-4](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B3%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D1%8C#cite_note-_3beeb8039ceb31da-4)
22. <http://rupest.ru/ppdb/propylene-glycol.html>
23. Куатбеков Н.А., Кедельбаев Б.Ш., Калдыкулов М.С., Асанов Е.Ж. Исследование механизма процесса гидрогенолиза ксилозы на промотированных медных катализаторах. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2015. 3-1. 29-32.

### References

1. Kaplan D. L. *Biopolymers from Renewable Resources*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1998. 411. [In English]
2. Пат. 2 355 694 С2. IPC C07F 3/00, C07F 5/06, C07F 7/30. Fedjushkin I.L., Chudakova V.A., Cherkasov V.K. Polylactide obtainment catalyst and metod of its synthesis. Russian Federation. 20.05.2009. Bull. 14. [In Russian]
3. Kedic S.A., Zhavoronok E.S., Sedishev I.P., Panov A.V., Suslov V.V., Petrova E.A., Sapelnikov M.D. Shatalov D.O., Eremin D.V. Polymers for the prolonged drug delivery systems (review). Polymers and copolymers based on lactic and glycolic acids. *Development and registration of medicines*. 2013. 3(2). 18-32. [In Russian]
4. Пат. 6,297,409 В1. IPC C07C 31/26. Choque J.-C., Fleche G.. Continuous process for the preparation of a high-purity hydrogenated ose by catalytic hydrogenation. USA. 2.10.2001. Appl. No.: 09/506,519. [In English].
5. Пат. 2008/0228014 А1. IPC C07C 29/00. Bloom P. Hydrogenolysis of Glycerol and Products Produced There-

- from. USA. 18.09.2008. Appl. No.: 12/130,124. [In English].
6. *Pat.* 4,476,331. IPC C07C 29/136. Dubeck M., Knapp G.G. Two stage hydrogenolysis of carbohydrate to glycols using sulfide modified ruthenium catalyst in second stage. USA. 9.10.1984. Appl. No.: 529,727. [In English].
7. *Pat.* 4,430,253. IPC B01J 27/02. Dubeck M., Knapp G.G. Sulfide-modified ruthenium catalyst 11.02.1982. Appl. No.: 348,026. [In English].
8. Nenitescu C.D. *Organic chemistry*. Band 1. Moskow, 1963. 863p. [in Russian]
9. Sharanda M.Ye., Levytska S.I., Brei V.V. Conversion of sorbitol into propylene glycol over Cu-containing oxides. *Kataliz i neftekhimiya*. 2015. 24. 18-23. [In Ukrainian].
10. Barclay T., Ginic-Markovic M., Johnston M. R., Cooper P., Petrovsky N. Observation of the keto tautomer of D-fructose in D<sub>2</sub>O using 1H NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 2012. 347(1): 136-141. [In English].
11. Sharanda M.Ye., Levytska S.I., Prudius, S.V., Brei V.V. Studies on glucose hydrogenolysis on Cu oxides. *Chemistry, physics and technology of the surface*. 2018. 9. № 2. 134-144. [In Ukrainian].
12. Sharanda M.E., Sontsev V.M., Prudius S.V., Inshyna E.I., Brei V.V. Conversion of glycerol into 1,2-propanediol over bifunctionalized catalysts. *Chemistry, physics and technology of the surface*. 2012. T. 3, N 1. C. 61-65 [in Russian].
13. *Pat.* 9,926,247. IPC C07C 29/145, C07C 29/76, B01J 6/00, C07C 45/52. Spangenberg, M. Taarning E. Process for the preparation of ethylene glycol from sugars. USA. 18.05.2017. Appl. No.: 15/322,680. [In English].
14. Brent H. Shanks Conversion of Biorenewable Feedstocks: New Challenges in Heterogeneous Catalysis *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 21, 10212-10217 [In English].
15. Zhou L., Wang A., Li C., Zheng M., Zhang T. Selective Production of 1,2-Propylene Glycol from Jerusalem Artichoke Tuber using Ni-W<sub>2</sub>C/AC. *Catalysts. ChemSusChem*, 2012. 5(5). 932-938 [In English].
16. [https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi)
17. <https://www.nmrdb.org>
18. Barclay T. Ginic-Markovic M., Johnston M. R., Cooper P., Petrovsky N. Observation of the keto tautomer of D-fructose in D<sub>2</sub>O using 1H NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 2012. 347(1): 136.
19. <http://chemister.ru/Database/Tables/pKa.php?pageNum=1>
20. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Organic\\_Chemistry\)/Alcohols/Properties\\_of\\_Alcohols/Acidities\\_of\\_Alcohols](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Alcohols/Properties_of_Alcohols/Acidities_of_Alcohols)
21. [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B3%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D1%8C#cite\\_not\\_e\\_3beeb8039ceb31da-4](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B3%D0%BB%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D1%8C#cite_not_e_3beeb8039ceb31da-4)
22. <http://rupest.ru/ppdb/propylene-glycol.html>
23. Kuantbekov N.A., Kedelbaev B.Sh., Kaldykulov M.S., Asanov E.Zh. Study of the mechanism of xylose hydrogenolysis on promoted copper catalysts. *International Journal of Applied and Basic Research*. 2015. 3-1. 29-32. [In Russian]

Надійшла до редакції 24.07.2020 р.

## Hydrogenolysis of glucose and fructose in glycol solutions over CuO-MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst

*Sharanda M/E., Bondarenko E.A*

*Institute for sorption and endoecology problems NAS of Ukraine,  
13 General Naumov Street, Kyiv, 03164, Ukraine  
(044) 594-02-39 [mykhailo\\_sh@ukr.net](mailto:mykhailo_sh@ukr.net)*

Ethylene glycol and propylene glycol are important representatives of polyols. On an industrial scale, they are obtained from petrochemical raw materials. Within a decade, significant efforts were made for the producing of polyols from biologically renewable raw materials - carbohydrates.

The general trend for carbohydrate hydrogenolysis includes application of liquid-phase process with the use of modified metal-oxide catalysts, at 120-120 ° C and pressure of 3MPa or above. So high pressure is used for the reason to increase hydrogen solubility, and also due to the high partial pressure of low boiling solvents. We supposed that usage of high boiling solvents could allow hydrogenolysis to be performed at the lower pressure. Ethylene glycol and propylene glycol are of particular interest as such kind of solvent since they are both the main products of glucose hydrogenolysis. In this work, the process of hydrogenolysis of glucose and fructose over Cu / MgO-ZrO<sub>2</sub> catalyst have been studied at temperature range of 160-200 °C and a pressure of 0.1-0.3 MPa in a flow reactor. The solvents were simultaneously the target products of the reaction - ethylene glycol and / or propylene glycol. Gas chromatography and <sup>13</sup>C NMR were used for the reaction products identification. It was found that the solubility of glucose in propylene glycol is 21 % by weight, and in ethylene glycol 62 % by weight. It was pointed out that the process of hydrogenolysis can take place at a pressure close to atmospheric. Under these conditions, the conversion of hexoses reaches 96-100 %. The reaction products are preferably propylene glycol and ethylene glycol. The total selectivity for C<sub>3-2</sub> polyols is 90-94 %, that is higher than in the hydrogenolysis of glucose in aqueous solution.

**Keywords:** ethylene glycol, propylene glycol, catalyst, hydrogenolysis, glucose, fructose, atmosphere pressure