

Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO₂ каталізаторі в проточному режимі

С.І. Левицька

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

Досліджено ізомеризацію 10–40 % водних розчинів глюкози на змішаному MgO-ZrO₂ оксиді в стаціонарному та проточному режимах за температури 80–120 °С та атмосферного тиску. Встановлено, що MgO-ZrO₂ каталізатор забезпечує вихід фруктози до 35 %, причому максимальна селективність за фруктозою у 96 % досягається при 80 °С, а максимальна конверсія глюкози – 49 % при 120 °С. Показано можливість переробки концентрованих (40 %) розчинів глюкози в проточному режимі при 90 °С з продуктивністю каталізатора 0,47 ммоль фруктози / Г_{кат} / год.

Фруктоза, яка в 1,5 рази солодша за сахарозу і в 2 рази за глюкозу, широко використовується в харчовій промисловості. Та фруктоза може бути не лише підсолоджувачем, а й вихідною сировиною для синтезу – 5-гідроксиметилфурфуролу [1–4], який є основою для одержання фурандикарбонової кислоти (потенційного замітника терефталевої кислоти), 5-етоксиметилфурфуролу (потенційного рідкого біопалива) [5, 6], левулінової, адипінової кислот, капролактаму, малеїнового ангідриду, 2,5-диметилфурану та ін.

Традиційно фруктозу одержують шляхом ферментативної ізомеризації глюкози [7–9]. Проте, цей процес [10] вимагає значних витрат за рахунок високої вартості глюкозоізомераз, її нетривалого активності, чутливості до температури і рН середовища, необхідності використання буферів та розчинів глюкози високої чистоти. Інгібіторами глюкозоізомераз є кисень, іони кальцію, міді, нікелю, цинку та ін. [10]. Цих недоліків позбавлений спосіб ізомеризації глюкози із застосуванням твердих каталізаторів, які характеризуються більш тривалим терміном використання, ширшим температурним інтервалом реакції та можливістю їх регенерації.

Як каталізатори цього процесу в останні роки досліджували молекулярні сита [2], цеоліти [3, 4, 11], гідроталькити [10–13], металосилкати [14] алюмінат натрію [15] та оксиди металів, зокрема титану і цирконію [16–18] (табл. 1). Слід зазначити, що відомі тверді каталізатори поки що істотно поступаються ферментам за селективністю процесу, тому пошук ефективних каталізаторів ізомеризації глюкози залишається актуальним.

В цьому повідомленні представлено результати досліджень ізомеризації глюкози у фруктозу на змішаному MgO-ZrO₂ оксиді в стаціонарному та проточному режимах.

Експериментальна частина

Зразки змішаних оксидів MgO-ZrO₂, які дали позна-

чені як xMg-Zr, де x відповідає атомному співвідношенню Mg : Zr, синтезовано методом співосадження розчинів Mg(NO₃)₂ і ZrO(NO₃)₂. Як осаджувач застосовували 13,6 М розчин гідроксиду амонію з метою виключення можливості вмісту в синтезованих зразках іонів лужних металів. Осад відповідних гідроксидів старили ≈20 год за температури 80 °С, відфільтрували, промивали дистильованою водою (до рН ≈ 7 фільтрату) і екструдували у вологому стані через отвір діаметром 2 мм. Потім висушували при 120 °С та кальцинували при 600 °С 2 години. За аналогічною методикою синтезували змішаний оксид MgO-Al₂O₃ із атомним співвідношенням Mg : Al = 7,5, позначений як 7,5 Mg-Al.

Зразок 3 Mg-Al одержаний прожарюванням (600 °С, 2 год) гідроталькиту синтезованого за методикою [19] у карбонатній формі – (Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O).

Також протестовані індивідуальні оксиди MgO і ZrO₂, синтезовані осаженням із розчинів відповідно Mg(NO₃)₂ і ZrO(NO₃)₂ та подальшою фінішною термообробкою при 600 °С (2 год).

Текстурні параметри досліджуваних каталізаторів визначено з ізотерм низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту (Quantachrome NovaWin-2).

Значення сили основних центрів (Н₁) синтезованих оксидів визначали за допомогою ряду індикаторів Гаммета (Aldrich) [20]. Для визначення сумарної концентрації основних центрів [В] використовували метод зворотнього титрування толуольного 0,05 н розчину 2,4-динітрофенолу (рK_a = 4,0) 0,01н розчином КОН в присутності бромтимолового синього.

Використовували водні розчини глюкози (ч, Україна) концентрацією 10, 15, 20, 30 та 40 мас. %. Каталітичні експерименти проводили двома методами: в проточному режимі з нерухомим шаром каталізатора та в реакторах періодичної дії з перемішуванням. За температур 100–120 °С застосовували автоклави з тефлоно-

Таблиця 1. Ізомеризація глюкози на різних каталізаторах (літературні дані)

Каталізатор	Розчинник та концентрація глюкози	Вміст каталізатора	Умови реакції	Конверсія глюкози, %	Селективність за продуктами	Вихід фруктози, %	Посилання
[СТА]Si-MCM-50 [СТА]Si-MCM-48	H ₂ O, 1 %	5 мас. %	100 °С, 2 год P = 20 bars He,	17 22	Фруктоза (80 %) + інші продукти	13,5 17,5	[2]
Sn-β цеоліти	H ₂ O, 10 %	Sn/глюкоза = 1/50, моль	101–140 °С, 12–90хв	>50	Фруктоза (29–32 %) Глюкоза (45–46 %) Маноза(7–9 %)	29–32	[3]
Sn-β цеоліти	H ₂ O, 10 %	25–100 %	120 °С, 2год	40–66	–	30–46	[4]
Li-, Na-, K-, Cs-, Ca-, Ba- обмінні А, Х та Y цеоліти	H ₂ O, 10 %	20 %	Автоклав, 95 °С, 2 год, 700 rpm P = 8 bars N ₂	8–34	Фруктоза 42–86 %	–	[11]
Mg-Al гідроталькіт (Mg/Al = 2,5; 3)	H ₂ O, 10 %	20 %	Автоклав, 95 °С, 2 год, 700 rpm P = 8 bars N ₂	30–42	Фруктоза 60–66 %	–	[11]
Mg-Al гідроталькіт (Mg/Al = 3)	Диметилформамід, 3 %	33 %	100 °С, 3 год,	39–44	Фруктоза 78–88 %	31–37 %	[10]
Mg-Al гідроталькіт (Mg/Al = 3)	Диметилформамід, 3 %	33 %	70–110 °С, 5 год	33–92	Фруктоза 30–89 %	18–34	[12]
Mg-Al гідроталькіт (Mg/Al = = 1,9–3,5)	H ₂ O, 10 %	20 %	Автоклав, 110 °С, 1,5 год, 750 rpm P = 30 bars N ₂	9–30	Фруктоза 75–94 % Дигідроксиацетон 1–2 % Гліколевий альдегід 1–2 %	9–26	[13]
Ti-силікати (ETS- 10, ETS-4, AM-); Na-Y-силікат (AV- 1); Na-Ca-силікат (AV-2); Ca-силікат (TOB)	H ₂ O, 5 %	40 %	Мікрореактор, 100 °С, 2 год, 600 rpm N ₂	27–51	Фруктоза 66–84 %	21–35	[14]
Na ₂ AlO ₂	DMSO+H ₂ O; EG+H ₂ O; DMSO+EG; 40 %	32 %	55 °С, 3 год	47–68	Фруктоза 33–72 % Маноза 7–9 %		[15]
TiO ₂ , ZrO ₂	H ₂ O, 10 %	100 %	Автоклав, 200 °С, 5 хв, P = 2,5 МПа Ar	20–80	Фруктоза 1,6 ангідроглюкоза 1–4 %* Гідроксиметилфур- фуrol 4–22 %*	5–13	[16]
TiO ₂	H ₂ O, 2 %	83 %	Автоклав, 120–150 °С, 2–8 год,	18–85	Фруктоза Гідроксиметилфур- фуrol <30 %*, фурфуrol <1 %*	< 12	[17]
TiO ₂ , ZrO ₂ CaO-ZrO ₂ TiO ₂ -ZrO ₂	H ₂ O, 2 %	100 %	Автоклав, 120–180 °С, 5–15хв, P = 1,3 МПа N ₂	30–63	Фруктоза <70 %	10–21	[18]

* вихід

Таблиця 2. Структурні характеристики та основність синтезованих каталізаторів

Зразок	$S_{\text{штг}}$, М ² /Г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /Г	$\Gamma_{\text{сер}}$, нм	Н	[В], ммоль/Г
7,5Mg-Zr	70	0,25	7,3	$\leq +27,0$	$0,8 \pm 0,05$
4Mg-Zr	94	0,52	11,1	$\leq +17,2$	$1,3 \pm 0,05$
2,5Mg-Zr	116	0,44	7,6	$\leq +17,2$	$1,2 \pm 0,05$
1Mg-Zr	72	0,27	7,4	$\leq +15,0$	$0,7 \pm 0,05$
7,5Mg-Al	180	0,80	8,9	$\leq +17,2$	$1,1 \pm 0,05$
3Mg-Al	260	0,40	2,4	$\leq +17,2$	$0,9 \pm 0,05$
гідроталькіт	130	0,50	6,3	$\leq +17,2$	$0,55 \pm 0,05$
MgO	62	0,23	7,2	$\leq +15,0$	$1,9 \pm 0,05$
ZrO ₂	85	0,18	7,8	$\leq +7,2$	$0,45 \pm 0,05$

вими вкладишами (25 мл), швидкість обертання 60 об/хв. При 80–90 °С використовували термостатований (гліцерінова баня) скляний реактор з перемішуванням за допомогою магнітної мішалки. Після закінчення реакції продукт відділяли від каталізатора фільтруванням через паперовий фільтр.

У проточному режимі реакцію проводили за атмосферного тиску та температури 90–100 °С в термостатованому скляному реакторі з внутрішнім діаметром 8 мм. 1,0 см³ каталізатора поміщали в ізотермічну зону реактора. Розчин глюкози подавали через скляний капіляр за допомогою шприцевого дозатора (Orion M361) з об'ємною швидкістю 0,3–2,0 год⁻¹.

Продукти реакції ідентифікували методом ¹³C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Для віднесення спостережуваних ліній використовували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

Конверсію глюкози розраховували за різницею її концентрацій в розчинах до і після проведення реакції, які визначали йодометричним титруванням [21]. Даний метод дозволяє визначити кількість глюкози в присутності фруктози, оскільки йод в лужному розчині кількісно окислює альдоцукри, на відміну від кетоз, у відповідні одноосновні кислоти за рівнянням:



Вміст глюкози в пробі розраховували за формулою:

$$C = 0,009 [I(I_2) - I(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] / m_{\text{пр}},$$

де $I(I_2)$ – об'єм 0,1 н. розчину йоду; $I(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію; $m_{\text{пр}}$ – маса проби.

Концентрацію фруктози в продуктах реакції визначали за допомогою фотометричного методу [22] (фотокolorиметр КФК-2-УХЛ.4.2), що базується на специфічній для кетоз реакції Селіванова. В пробірку з пришліфованим зворотнім повітряним холодильником поміщали 1 мл проби, додавали 1 мл 0,1 % розчину резорцину в 96 % етиловому спирті та 3 мл 30 % соля-

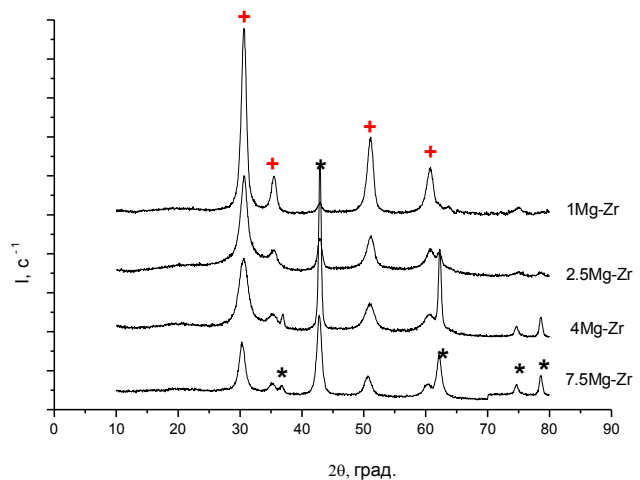


Рис. 1. Дифрактограми зразків MgO-ZrO₂ (+ – Mg₂Zr₅O₁₂; * – MgO)

ної кислоти і нагрівали на водяній бані при 80 °С 8 хв. Охолоджений розчин колориметрували при 490 нм. Екстинкцію вимірювали замінюючи пробу дистильованою водою. Аналогічну процедуру проводили для стандартного розчину фруктози. Масову концентрацію фруктози в досліджуваній пробі (мкг/мл) обчислювали за формулою:

$$C = QE_1 / E_2,$$

де E_1 і E_2 – екстинкція досліджуваного і стандартного розчинів відповідно; Q – коефіцієнт, який є концентрацією фруктози в стандартній пробі.

Результати досліджень та їх обговорення

В табл. 2 представлені текстурні характеристики, сила та концентрація основних центрів синтезованих каталізаторів. Низькотемпературні ізотерми адсорбції всіх зразків відповідають IV типу за класифікацією IUPAC, що притаманно мезопористим речовинам. Досліджувані зразки змішаних оксидів характеризуються сильними основними центрами ($+15,0 \leq \text{Н} \leq +27,0$) з концентрацією 0,55–1,3 ммоль/Г (табл. 2).

Дифрактограми синтезованих змішаних оксидів MgO-ZrO₂ показано на рис. 1. У всіх зразках присутні дві фази: MgO у формі периклазу (піки при $2\theta = 36,9^\circ$; $42,9^\circ$; $62,2^\circ$; $74,7^\circ$ та $78,6^\circ$) і Mg₂Zr₅O₁₂ (піки при $2\theta = 30,6^\circ$; $35,1^\circ$; $50,9^\circ$ та $60,8^\circ$). Співвідношення цих фаз змінюється відповідно до співвідношення Mg-Zr, тобто найбільша кількість периклазу спостерігається в зразку 7,5 Mg-Zr, а фази Mg₂Zr₅O₁₂ – в 1 Mg-Zr.

На дифрактограмі синтезованого гідроталькіту (рис. 2) спостерігаються піки, характерні для його структури в карбонатній формі (при $2\theta = 11,29^\circ$; $22,91^\circ$; $34,46^\circ$; $38,83^\circ$; $46,09^\circ$; $60,38^\circ$ та $61,71^\circ$). Термообробка при 600 °С призводить до руйнування структури гідроталькіту і утворення аморфного Al₂O₃ з кристалічною фазою MgO (рис. 2). Аналогічна дифрактограма спостерігається для зразка 7,5Mg-Al.

Оскільки здебільшого реакцію ізомеризації глюко-

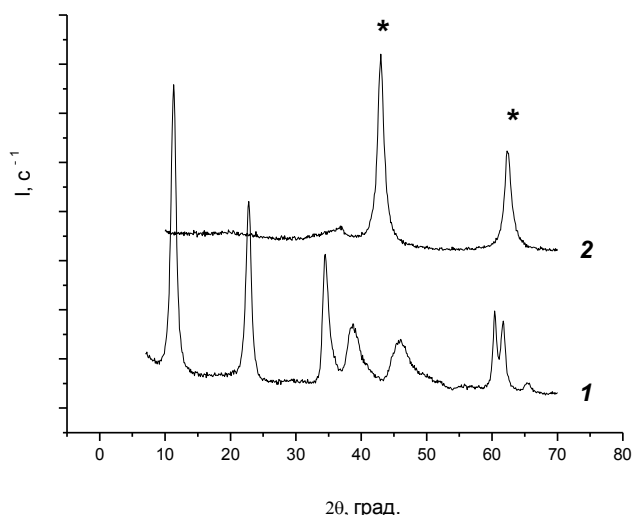
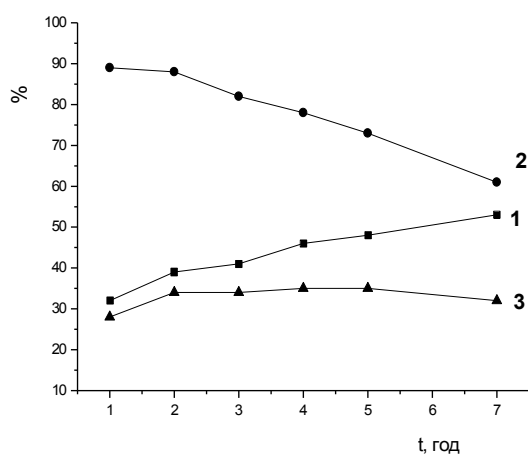


Рис. 2. Дифрактограми: 1 – гідроталькиту; 2 – 3Mg-Al (* – MgO)

зи досліджували в автоклавних реакторах (табл. 1), тестування активності синтезованих оксидів також проведено з застосуванням автоклавів. Результати цих досліджень представлено в табл. 3.

Згідно результатів тестування, практично 100 % конверсія глюкози спостерігається при використанні індивідуального оксиду магнію. Однак при цьому утворюється темний продукт, який майже не містить фруктози. В його ^{13}C ЯМР спектрі фіксувались сигнали в області 174–184 м.ч., що може свідчити про утворення солей органічних кислот з іонами Mg^{2+} , оскільки в процесі реакції MgO значною мірою розчинявся. Тому оксид магнію не може бути використаний як катализатор досліджуваного процесу. При тестуванні індивідуального ZrO_2 взагалі не спостерігалось перетворення глюкози в будь-які продукти. Найкращий результат з 35 % виходом фруктози показав 4Mg-Zr катализатор, який характеризується найбільшим середнім радіусом пор та найбільшою, за винятком MgO , концентрацією основних центрів (табл. 2). Конверсія глюкози була



а

Таблиця 3. Тестування катализаторів в реакції ізомеризації глюкози

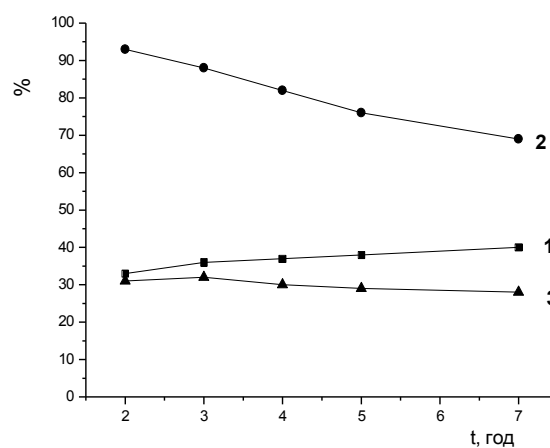
Катализатор	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Вихід фруктози, %
7,5 Mg-Zr	49	69	34
4 Mg-Zr	48	73	35
2,5 Mg-Zr	38	78	29
1 Mg-Zr	29	79	23
7,5 Mg-Al	37	73	27
3 Mg-Al	38	74	28
гідроталькіт	21	82	17
MgO	100	<5	<5
ZrO ₂	0	–	–

(10 % водний розчин глюкози, 120 °С, 5 год, вміст катализатора відносно маси глюкози – 10 %)

дещо вищою на катализаторі 7,5Mg-Zr, однак селективність за фруктозою – нижчою. Тому подальші дослідження проводили на катализаторі 4Mg-Zr.

На рис. 3, 4 наведено результати конверсії глюкози, селективності за фруктозою та її виходу залежно від часу за різних температур реакції для 4Mg-Zr катализатора. При зниженні температури і тривалості реакції, конверсія глюкози знижується, однак збільшується селективність за фруктозою (рис. 3), а також зменшується забарвленість продукту. Тому ізомеризацію глюкози доцільно проводити при 90–100 °С близько 2 год, оскільки збільшення часу і температури в значній мірі зумовлює утворення побічних продуктів, а вихід фруктози практично не зростає. Додатковою перевагою проведення реакції при 90 °С є відсутність необхідності використання автоклавів, що спрощує технічне оснащення процесу.

Вивчення трансформації 10 % розчину глюкози на 4 Mg-Zr катализаторі в проточному реакторі за різних



б

Рис. 3. Конверсія глюкози (1), селективність за фруктозою (2) та її вихід (3) залежно від часу проведення реакції на катализаторі 4 Mg-Zr при 120 °С (а) та 90 °С (б) (10 % водний розчин глюкози, вміст катализатора відносно маси глюкози – 10 %)

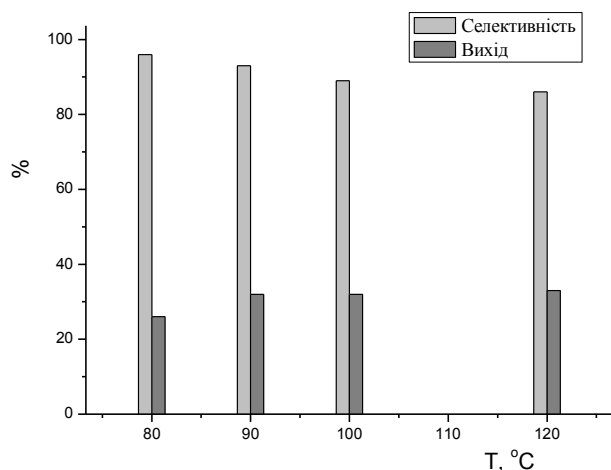


Рис. 4. Селективність утворення фруктози та її вихід залежно від температури проведення реакції на 4 Mg-Zr каталізаторі (10 % водний розчин глюкози, вміст каталізатора відносно маси глюкози – 10 %, час реакції 2 год)

об'ємних швидкостей подачі реакційної суміші показало, що конверсія глюкози зростає з 6 до 38 % зі збільшенням часу контакту відповідно з 30 до 200 хв (табл. 4). Однак при зменшенні об'ємної швидкості до $0,30 \text{ год}^{-1}$ зменшується селективність за фруктозою (табл. 4) і в підсумку її вихід (31 %) є практично таким же як і при 140 хв (30 %). Тому доцільним є час контакту на рівні 140 хв, що забезпечує максимальний вихід фруктози з меншою кількістю побічних продуктів. Ці дані узгоджуються з вищенаведеними результатами проведення процесу в автоклаві, де оптимальним був час реакції 2 год (рис. 3).

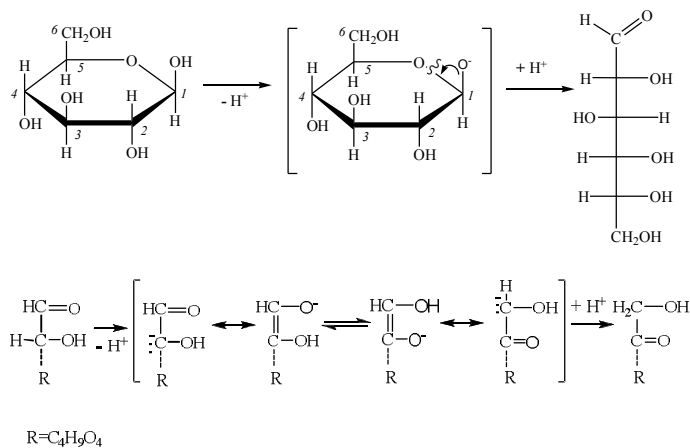
Результати вивчення впливу концентрації водного розчину глюкози на вихід фруктози представлено в табл. 5. При збільшенні концентрації від 10 до 40 %, конверсія глюкози і вихід фруктози зменшуються незначною мірою з 35 до 27 % та з 30 до 23 % відповідно. Це дає можливість використовувати більш концентровані розчини і одержувати більше цільового продукту за одиницю часу. Так при 40 % концентрації глюкози продуктивність 4 Mg-Zr каталізатора становить $0,47 \text{ ммоль фруктози} / \Gamma_{\text{кат}} / \text{год}$.

Таблиця 4. Перетворення 10 % водного розчину глюкози на 4 Mg-Zr залежно від об'ємної швидкості подачі реагентів (90 °C)

Об'ємна швидкість реакційної суміші, год^{-1}	Час контакту з каталізатором, хв	Навантаження на каталізатор, $\text{ммоль} / \Gamma_{\text{кат}} / \text{год}$	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Вихід фруктози, %
2,15	30	2,25	6	88	5
0,85	70	0,89	21	87	18
0,65	90	0,68	28	86	24
0,43	140	0,45	35	86	30
0,30	200	0,31	38	83	31

Слід зазначити, що конверсія глюкози та селективність за фруктозою практично не змінювались протягом 20 год роботи даного каталізатора в проточному реакторі, що свідчить про його здатність забезпечувати каталітичну стабільність принаймні в межах цього часового проміжку.

Пояснення одержаних результатів базується на послідовних реакціях розкриття циклічної форми глюкози до лінійної та її ізомеризації через проміжну ендіольну форму до кето-фруктози за участю основних центрів (O^{2-}) каталізатора за відомими механізмами [23]:



Відомо [24], що льюїсівські кислотні центри поверхні – Zr^{4+} сприяють стабілізації енольного інтермедіату. Можливо це є причиною каталітичної ефективності в досліджуваному процесі саме змішаних оксидів MgO-ZrO_2 , тоді як MgO , що характеризується вищою концентрацією основних центрів, в більшій мірі каталізує реакції деконденсації і відповідно утворення побічних продуктів.

Лімітуючою стадією є саме ізомеризація альдоглюкози, оскільки швидкість дециклізації моносахаридів на декілька порядків менша за швидкість циклізації, а рівноважний вміст альдоглюкози в розчинах дуже незначний (0,02–0,08 %) [23].

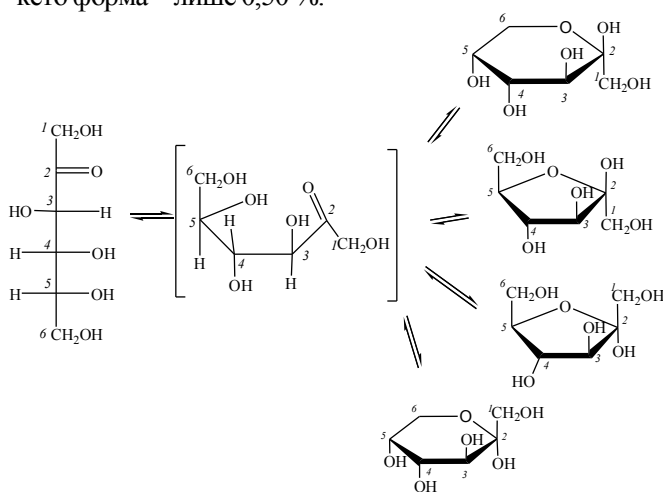
Утворена кето-форма фруктози практично одразу циклізується: У водних розчинах фруктоза перебуває переважно у формі β -фруктопіранози. За даними [25] при 20°C в 0,18 М розчині фруктози співвідношення тау-

Таблиця 5. Утворення фруктози на 4 Mg-Zr каталізаторі залежно від концентрації розчину глюкози

Концентрація розчину глюкози, %	Навантаження на каталізатор, ммоль/г _{кат} /год	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Вихід фруктози, %	Продуктивність за фруктозою, ммоль/г _{кат} /год
10	0,45	35	86	30	0,14
20	0,94	34	85	29	0,27
30	1,46	30	84	24	0,35
40	2,04	27	84	23	0,47

90 °C, LHSV = 0,43 год⁻¹

томерів складає: β-піраноза – 68,23 %, β-фураноза – 22,35 %, α- фураноза – 6,24 %, α-піраноза – 2,67 % і кето форма – лише 0,50 %.



Ізомеризація глюкози у фруктозу є оборотною реакцією. Рівноважний стан характеризується вмістом 48–52 % фруктози залежно від температури [26]. На практиці при ферментативній ізомеризації глюкози реакцію припиняють при досягненні концентрації фруктози 40–42 % [26]. Синтезований MgO-ZrO₂ каталізатор забезпечує 30 % вихід фруктози при 90 °C в проточному режимі, що може становити практичний інтерес.

Таким чином, показана можливість ізомеризації 10–40 % водних розчинів глюкози на MgO-ZrO₂ каталізаторі при 80–120 °C із виходом фруктози 30–35 %. При 90 °C в проточному режимі каталізатор стабільно працює 20 год з продуктивністю 0,47 ммоль фруктози/г_{кат}/год, що дозволяє розглядати його як ефективний каталізатор досліджуваного процесу.

1. Thombal R.S., Jadhav V.H. *Biofuel Res. J.*, 2014, **1** (3), 81–84.
2. Souza R. O.L., Fabiano D.P., Feche C. et al., *Catal. Today*, 2012, **195**, 114–119.
3. Moliner M., Roman-Leshkov Y., Davis M.E. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010 **107** (14), 6164–6168.

ceedings of the National Academy of Sciences, 2010 **107** (14), 6164–6168.

4. Liu M., Jia S., Li C. et al., *Chinese J. of Catal.*, 2014, **35**, 723–732.
5. Yang Y., Abu-Omar M. M., Hu C. *Appl. Energy*, 2012, **99**, 80–84.
6. Wang H., Deng T., Wang Y. et al., *Biores. Technol.*, 2013, **136**, 394–400.
7. Yu H., Guo Y., Wu D. et al., *J. of Mol. Catal. B: Enzymatic*, 2011, **72**, 73–76.
8. Hamilton B.K., Colton C.K., Cooney C.L. *Immobilized Enzymes in Food and Microbial Processes*, New York, Plenum Press, 1974, 85–131.
9. Di Cosimo R., McAuliffe J., Poulouse A.J., Bohlmann G. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 6437–6474.
10. Lee G., Jeong Y., Takagaki A., Jung J.C. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2014, **393**, 289–295.
11. Moreau C., Durand R., Roux A., Tichit D. *Appl. Catal. A: General*, 2000, **193**, 257–264.
12. Yu S., Kim E., Park S. et al., *C. Catal. Commun.*, 2012, **29**, 63–67.
13. Delidovich I., Palkovits R., *J. Catal.*, 2015, **327**, 1–9.
14. Lima S., Dias A.S., Lin Z. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2008, **339**, 21–27.
15. Despax S., Estrine B., Hoffmann N. et al., *Catal. Commun.*, 2013, **39**, 35–38.
16. Watanabe M., Aizawa Y., Iida T. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2005, **295**, 150–156.
17. Lanziano C.S., Rodriguez F., Sarita C. et al., *Chem. Engin. Transact.*, 2014, **37**, 589–594.
18. Kitajima H., Higashino Y., Matsuda S. et al., *Catal. Today*, 2016, **274**, 67–72.
19. Brei V.V., Starukh G.M., Levytska S.I. et al., *Chem. & Chemical Technol.*, 2012, **6** (1), 89–94.

20. Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, Мир, 1973.

21. Беликов В.Г., Вергейчик Е.Н., Годацкий В.Е., Лукьянчикова Г. И., *Лабораторные работы по фармацевтической химии: Учебное пособие для фарм. ин-тов и фарм. фак. мед. ин-тов*, Москва, Высшая школа, 1989.

22. Резяпкин В.И., Слышенков В.С., Заводник И.Б. и др., *Лабораторный практикум по биохимии и биофизике*, Гродно, ГрГУ им. Я. Купалы, 2009.

23. Неницеску К.Д. *Органическая химия. Т. 2*. Москва, Изд-во иностранной литературы, 1963.

24. Osatiashtiani A., Lee A. F., Brown D. R. et al., *Catal. Sci. & Technol.*, 2014, **4**, 333–342.

25. Barclay T. Ginic-Markovic M. et al., *Carbohydrate Res.*, 2012, **347** (1), 136–141.

26. *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ*, Ч. II., Санкт-Петербург, Профессионал, 2007.

Надійшла до редакції 26.10.2017

Исследование изомеризации глюкозы во фруктозу на MgO-ZrO₂ катализаторе в проточном режиме

С.И. Левицкая

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

Исследован процесс изомеризации 10–40 % водных растворов глюкозы на смешанном MgO-ZrO₂ оксиде в стационарном и проточном режиме при температуре 80–120 °С и атмосферном давлении. Установлено, что MgO-ZrO₂ катализатор обеспечивает выход фруктозы до 35 %, причем максимальная селективность по фруктозе 96 % достигается при 80 °С, а максимальная конверсия глюкозы – 49 % при 120 °С. Показана возможность переработки концентрированных (40 %) растворов глюкозы в проточном режиме при 90 °С с продуктивностью катализатора 0,47 ммоль фруктозы / г_{кат} / ч.

Investigation of glucose isomerization into fructose on MgO-ZrO₂ catalyst in flow mode

S.I. Levytska

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

The process of isomerization of 10–40 % aqueous glucose solutions on mixed MgO-ZrO₂ oxides in batch and flow mode at 80–120 °С and atmospheric pressure was investigated. It was found that the MgO-ZrO₂ catalyst provides fructose yield up to 35 %, with a maximum fructose selectivity of 96 % achieved at 80 °С, and a maximum glucose conversion of 49 % at 120 °С. The possibility of processing of concentrated (40 %) glucose solutions in the flow mode at 90 °С with catalyst productivity of 0,47 mmol fructose / g_{cat} / h was shown.