

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



УДК 544.478.1

РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ФРУКТОЗЫ

*М.Е. Григорьев, К.Э. Соловьев**Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Григорьев М.Е., Соловьев К.Э., 2025

Аннотация. В статье приведены данные об использовании гетерогенных каталитических систем в процессе гидрирования фруктозы до полиолов – сорбита и маннита, имеющих большое промышленное значение. Представлены результаты кинетического тестирования синтезированного с помощью сверхсшитого полистирола марки MN100 рутенийсодержащего катализатора. Установлено, что он характеризуется высокой активностью в гидрировании фруктозы, способен проводить процесс гидрирования с практически 100%-й конверсией субстрата. Продуктами гидрирования служили только сорбит и маннит, выход маннита был немного ниже, чем сорбита, и составлял 47 %. Проведено сравнение катализатора 5%Ru/MN100 с коммерческим 5%Ru/C по конверсии фруктозы и выходу маннита. Показано, что используемый катализатор превосходит катализатор 5%Ru/C не только по активности, но и по выходу маннита.

Ключевые слова: гидрирование, рутений, носитель, катализатор, фруктоза, сорбит, маннит.

DOI: 10.46573/2658-7459-2025-1-82-87

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день большое число продуктов, используемых в химической промышленности, производится из возобновляемых источников сырья. Биомасса служит источником многих веществ, таких как пентоз, гексоз; из нее получают различные моно- и дисахариды, которые применяют для производства различных веществ [1].

Наиболее часто в промышленности применяют реакции окисления и гидрирования. Так, при гидрировании моно- и дисахаридов получают многоатомные спирты – полиолы, которые используются в пищевой и фармацевтической промышленности. При гидрировании глюкозы образуется сорбит, при гидрировании фруктозы – смесь сорбита и маннита. Маннит используют в производстве лекарственных средств в форме таблеток, в качестве диуретического средства, в косметологии, как подсластитель его применяют в пищевой промышленности (особенно в жевательных резинках), а также задействуют для получения спиртов, например пропандиола [2–4].

В гидрировании используются как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы. Для гидрирования моно- и дисахаридов чаще всего применяют гетерогенные каталитические системы [5, 6]. Основными каталитическими металлами являются Ru, Ni [7]. Гидрогенизацию фруктозы проводят на рутениевых каталитических системах, а также

на никелевых, менее активных медных металлах и биметаллах. Схема каталитического гидрирования фруктозы представлена на рис. 1.

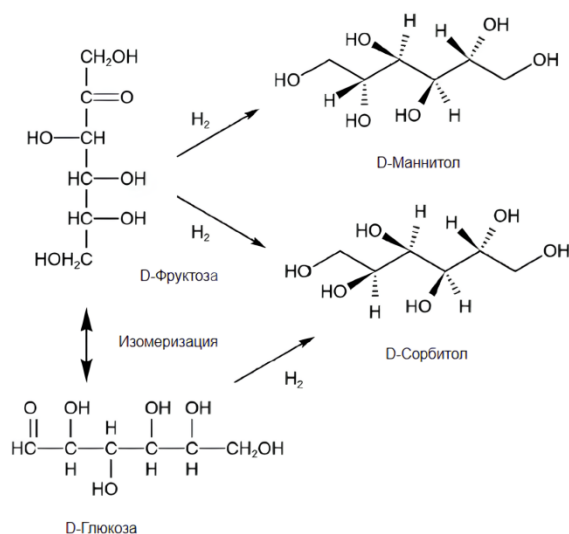


Рис. 1. Схема каталитического гидрирования фруктозы

Как видно из рис. 1, при гидрировании фруктозы происходит процесс не только гидрогенизации, но и изомеризации фруктозы в глюкозы, что приводит к получению сорбита. Для большего получения маннита используют субстрат с высоким содержанием фруктозы, например инулин. Получение маннита из фруктозы экономически более выгодно, чем из маннозы, поэтому актуальным является проведение процесса гидрогенизации фруктозы с высоким выходом маннита и большой скоростью. Существенное влияние на селективность по манниту оказывает выбор гетерогенной каталитической системы. Так, у никелевых катализаторов в процессе гидрирования проявляется значимый недостаток – вымывание активного никеля в раствор целевого продукта, из-за чего реакционный раствор загрязняется ионами тяжелого металла и, следовательно, требуется введение стадии очистки целевого продукта. Катализатор на основе нанесенной на подложку меди [8] способствует повышению селективности по манниту, но имеет небольшую активность, если сравнивать с часто используемыми катализаторами гидрирования на основе благородных металлов (например, рутениевыми).

Применение коммерческого рутениевого катализатора Ru/C показывает, что процесс гидрирования фруктозы идет с большой скоростью даже при низком давлении водорода (1 атм). Максимальная селективность по манниту достигает 43 % и не зависит от начальной концентрации фруктозы. Повышение в реакционной смеси маннита и сорбита сильно влияет на абсорбцию фруктозы на поверхности катализатора (по конкурентному механизму). Катализатор обладает большой стабильностью, на что указывает практически полное отсутствие выщелачивания каталитически активного рутения. Использование в качестве промотирующей добавки олова обеспечило повышение селективности по манниту, однако отрицательно сказалось на активности рутениевого катализатора и на его стабильности [8].

В настоящей работе использовали катализатор Ru/MN100 (носитель для каталитически активных частиц – MN100 (сверхсшитый полистирол (СПС), содержащий химически связанный азот)). Он был протестирован в реакции гидрирования фруктозы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Были задействованы следующие методы и способы проведения процесса гидрирования фруктозы:

1. Приготовление катализатора Ru/СПС MN100. Навеску $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ растворяли в смеси растворителей, состоящей из тетрагидрофурана и воды. Образовавшийся раствор при интенсивном перемешивании добавляли к СПС MN100. Полученный материал сушили под вакуумом при температуре около 100 °С. После этого высушенный катализатор кипятили в небольшом количестве NaOH. Затем к суспензии добавляли небольшое количество раствора перекиси водорода при непрерывном перемешивании и отделяли катализатор фильтрованием с последующей отмывкой водой до нейтрального pH и сушкой. Таким образом был синтезирован 3 % (масс.) рутениевый катализатор. Восстановление полученного катализатора проводилось в токе водорода. Установка для восстановления включает рубашку и стеклянную трубу, к которой подсоединены гибкий шланг для подачи водорода и азотная магистраль. Навеску катализатора, предварительно завернутую в стекловолокно, помещали в трубу, трубу – в установку, подсоединив к одному концу трубки шланг для подачи водорода, а второй конец трубки присоединяли к гидрозатвору. После этого катализатор продували небольшим количеством азота, затем оставляли его под слабым током азота и включали нагрев. По достижении температуры 300 °С подачу азота прекращали и включали подачу водорода. Восстановление длилось 2 ч. По истечении этого времени осуществляли охлаждение катализатора в токе водорода. Далее его продували азотом.

2. Гидрирование фруктозы в периодическом реакторе. Навеску катализатора вносили через боковой штуцер в автоклав, воду объемом $35 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ подавали через загрузочную камеру при поднятой запорной игле так, чтобы она попала в рабочую полость реактора. Раствор субстрата заливали в загрузочную камеру при опущенной запорной игле. Общий объем жидкой фракции составил $50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Реактор герметизировали и трехкратно продували водородом. Давление водорода в системе доводили до рабочего. Нагревали автоклав с помощью термостата до необходимой температуры. Образовавшийся избыток водорода осторожно стравливали. Затем путем встряхивания в течение 30 мин при заданной температуре осуществляли насыщение катализатора водородом. По истечении указанного времени встряхивание прекращали, раствор субстрата из загрузочной камеры путем поднятия запорной иглы вводили в автоклав и вновь включали перемешивание. В процессе гидрирования проводили отбор проб катализата на анализ через определенные промежутки времени.

3. Анализ катализата на фруктозу и полиолы с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для этого использовали рефрактометрический детектор. Разделение катализата на фракции осуществлялось с помощью колонки ReproGel H (500 × 10 мм, число теоретических тарелок 160 000).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кинетическое тестирование катализатора проводилось при следующих условиях: парциальное давление водорода – 30 атм, температура – 373 К, масса катализатора – 0,05 г, начальная концентрация водного раствора фруктозы – 0,11 моль/л, катализатор –

5%Ru/MN100 с теоретическим массовым содержанием рутения 5 %. На основании экспериментальных данных была построена конверсионная кривая (рис. 2).

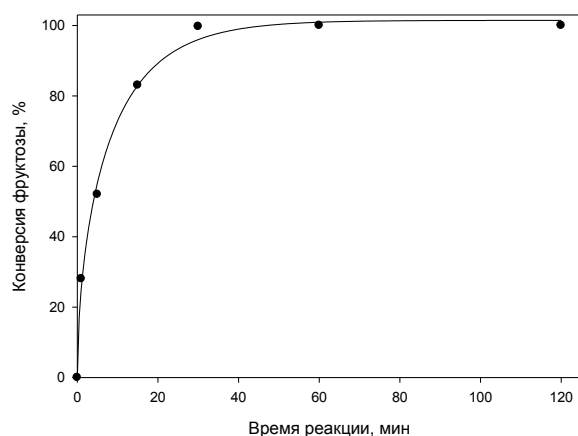


Рис. 2. Конверсионная кривая гидрирования фруктозы

Как видно из рис. 2, при увеличении времени реакции происходит повышение конверсии фруктозы, что типично для большинства реакций гидрирования. По истечении 30 мин от начала реакции наблюдается практически полное израсходование субстрата, что показывает высокое значение конверсии фруктозы (около 100 %). При каталитическом гидрировании фруктозы получается смесь двух полиолов – сорбита и маннита, которые имеют большое значение в области промышленного применения. Выход сорбита и маннита показан на рис. 3.

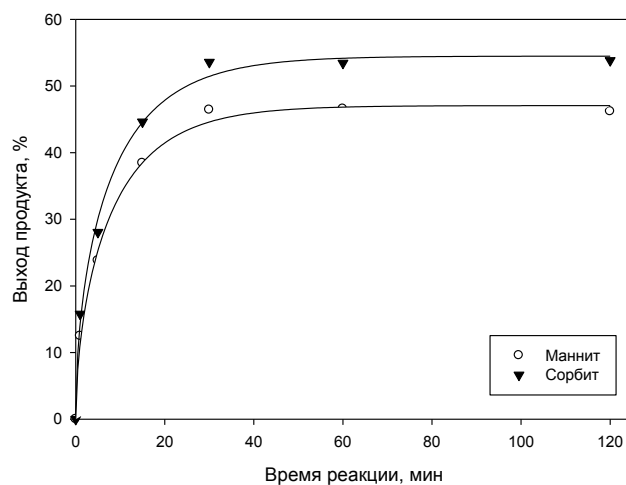


Рис. 3. Зависимость выхода сорбита и маннита от времени реакции гидрирования фруктозы

На рис. 3 показано, что с увеличением времени реакции происходит повышение выхода полиолов, максимальные значения выхода маннита и сорбита при условиях проведения эксперимента достигаются через 30 мин после начала реакции и остаются

постоянными. Выход сорбита незначительно превышает выход маннита, что, скорее всего, свидетельствует о большей скорости гидрирования фруктозы в сорбит, чем в маннит.

Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами, приведенными в статье [8], показывают, что при использовании коммерческого катализатора 5%Ru/C время достижения практически полной конверсии фруктозы при тех же самых условиях, которые указаны в настоящей статье, составляет более 80 мин. Это значит, что активность синтезированного катализатора 5%Ru/MN100 выше, чем катализатора 5%Ru/C. Авторы статьи [8] указывают, что селективность по манниту варьируется от 40 % (при 100 °C и 100 атм водорода) до 43 % (при 72 °C и 1 атм водорода), остальным продуктом был сорбит. Использование катализатора 5%Ru/MN100 позволило добиться 47 % выхода маннита при практически полной конверсии фруктозы, что выше в сравнении с катализатором 5%Ru/C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированный с использованием свёрхсшитого полистирола марки MN100 катализатор 5%Ru/MN100 показал высокую активность в процессе гидрирования фруктозы до сорбита и маннита. Данная каталитическая система способна обеспечивать практически 100%-ю конверсию фруктозы за 30 мин с момента начала реакции. Выход маннита при этом составляет 47 %, что является более высоким показателем, если сравнивать с применением в аналогичных условиях коммерческого катализатора 5%Ru/C. Таким образом, 5%Ru/MN100 – это эффективный катализатор гидрирования фруктозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Climent M.J., Corma A., Iborra S. Converting Carbohydrates to Bulk Chemicals and Fine Chemicals over Heterogeneous Catalysts // *Green Chem.* 2011. P. 520–540.
2. Characterization of Mannitol Producing strains of *Leuconostoc* species / Patra F. [et al.] // *World J Microbiol Biotechnol.* 2011. No. 27. P. 933–939.
3. Rapoport SI, Advances in Osmotic Opening of the Blood-brain Barrier to Enhance CNS Chemotherapy // *Expert Opinion on Investigational Drugs.* 2001. No. 10. P. 1809–1818.
4. Zhao L., Zhou J.H., Sui Z.J., Zhou X.G. 2010. Hydrogenolysis of Sorbitol to Glycols Over Carbon Nanofiber Supported Ruthenium Catalyst // *Chemical Engineering Science.* 2010. No. 65, P. 30–35.
5. Zelin J., Regenhardt S.A., Meyer C.L., Duarte H.A., Sebastian V., Marchi A.J., Selective Aqueous-phase Hydrogenation of D-fructose into D-mannitol Using a Highly Efficient and Reusable Cu-Ni/SiO₂ Catalyst // *Chemical Engineering Science.* 2019. No. 206. P. 315–326.
6. Godswill A.C. Sugar Alcohols: Chemistry, Production, Health Concerns and Nutritional Importance of Mannitol, Sorbitol, Xylitol, and Erythritol // *International Journal of Advanced Research.* 2017. No. 3. P. 31–66.
7. Toukoniitty B., Kuusisto J., Mikkola J.P., Salmi T., Murzin D.Y. Effect of Ultrasound on Catalytic Hydrogenation of D-fructose to D-mannitol // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2015. No. 44. P. 9370–9375.
8. Heinen A.W., Peters J.A., van Bekkum H. Hydrogenation of Fructose on Ru/C Catalysts // *Carbohydr Res.* 2000. No. 328 (4). P. 449–457.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: GE.Max2015@yandex.ru

СОЛОВЬЕВ Кирилл Эдуардович – магистр, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: Kirill050499@gmail.com

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Григорьев М.Е., Соловьев К.Э. Рутенийсодержащий катализатор для гидрирования фруктозы // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2025. № 1 (25). С. 82–87.

RUTHENIUM-CONTAINING CATALYST FOR FRUCTOSE HYDROGENATION

M.E. Grigoriev, K.E. Solovyov
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The article presents data on the use of heterogeneous catalytic systems in the process of fructose hydrogenation to polyols – sorbitol and mannitol, which are of great industrial importance. The results of kinetic testing of a ruthenium-containing catalyst synthesized using hyper-crosslinked polystyrene grade MN100 are presented. It was found that it is characterized by high activity in fructose hydrogenation, capable of carrying out the hydrogenation process with almost 100 % substrate conversion. The hydrogenation products were only sorbitol and mannitol, the yield of mannitol was slightly lower than sorbitol and amounted to 47 %. A comparison of the 5% Ru/MN100 catalyst with the commercial 5 % Ru/C in terms of fructose conversion and mannitol yield was carried out. It is shown that the catalyst used in the article exceeds 5 % Ru/C not only in activity, but also in mannitol yield.

Keywords: hydrogenation, ruthenium, carrier, catalyst, fructose, sorbitol, mannitol.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

GRIGOREV Maksim Evgenievich – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: GE.Max2015@yandex.ru

SOLOVYOV Kirill Eduardovich – Master's student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: Kirill050499@gmail.com

CITATION FOR AN ARTICLE

Grigoriev M.E., Solovyov K.E. Ruthenium-containing catalyst for fructose hydrogenation // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 1 (25), pp. 82–87.