

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemistry, Head of the Department of Polymer Chemistry and Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Kuragin A.A., Pichugina A.I., Laguseva E.I., Starovoytov A.V., Chalov K.V., Doluda V.Yu. Analytical features of determining the composition of the gas phase of the reaction mass in the process of synthesis of formaldehyde and its derivatives by catalytic transformation of carbon dioxide // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 4 (28), pp. 78–84.

УДК 547.29, 542.957.2

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Pt/Al₂O₃

А.И. Петрова, Д.Ю. Цветков, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Петрова А.И., Цветков Д.Ю., Лакина Н.В.,
Долуда В.Ю., Сульман М.Г., 2025

Аннотация. Гетерогенный катализ лежит в основе большинства крупных промышленных химических процессов. Актуальность окисления глюкозы катализитическим методом обусловлена несколькими ключевыми факторами, которые касаются производства ценных химических веществ, использования возобновляемого сырья и экологической устойчивости. Гетерогенное катализитическое окисление глюкозы обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными ферментативными методами, хотя ферментативные методы также имеют свои достоинства. Гетерогенные катализаторы обычно более стабильны, чем ферменты. Они менее чувствительны к изменениям температуры, pH и присутствию ингибиторов. Гетерогенные катализаторы можно легко отделить от реакционной смеси и регенерировать для повторного использования. Это снижает затраты на процесс и уменьшает количество отходов. Цель данной работы – исследовать особенности катализитического окисления глюкозы, проанализировать механизмы реакций и оценить влияние различных факторов на эффективность процесса. В данной работе приводилось варьирование условий окисления глюкозы с использованием катализатора 3%Pt/Al₂O₃. Были получены оптимальные значения селективности и конверсии D-глюкозы: 77,63 и 72,71 % соответственно.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, катализаторы, окисление, D-глюкоза.

DOI: 10.46573/2658-7459-2025-4-84-90

ВВЕДЕНИЕ

Существуют различные методы окисления глюкозы до глюконовой кислоты, включая ферментативное, каталитическое, электрохимическое и химическое окисление. На процесс каталитического окисления влияют различные факторы, такие как тип катализатора, температура, pH, давление кислорода, назагрузка на катализатор, скорость перемешивания и время реакции.

Глюконовая кислота и глюконаты находят применение в пищевой промышленности, фармацевтике, косметике, строительстве и т.д. В процессе окисления глюкозы до глюконовой кислоты проводятся исследования и разработки новых эффективных катализаторов, оптимизация условий реакции, изучение механизма реакции и использование возобновляемого сырья для производства глюкозы [1–3].

Кatalитическое окисление глюкозы, несмотря на свою перспективность, сталкивается с рядом проблем, которые необходимо решить для эффективного промышленного использования разрабатываемых технологий. Достижение высокой селективности в отношении желаемого продукта является одной из главных задач. Кatalитическое окисление глюкозы сопровождается образованием целого ряда продуктов: глюконовой кислоты, фруктозы, диоксида углерода и т.д. Разработка катализаторов и условий, которые обеспечивают преимущественное образование целевого продукта, представляет собой сложную задачу. Катализаторы могут дезактивироваться в процессе окисления глюкозы из-за различных причин, таких как отравление кatalитических центров, образование углеродистых отложений (коксование), вымывание активного компонента, изменение структуры катализатора и т.д. Поиск способов предотвращения дезактивации и увеличения срока службы катализатора является сложной научно-технической задачей. В процессе окисления могут происходить параллельные реакции, такие как окисление продуктов реакции до нежелательных соединений (например, до CO₂) [4]. Это снижает селективность и выход целевого продукта. Необходимо разрабатывать катализаторы и условия, которые подавляют конкурентные реакции. Некоторые катализаторы, обладающие высокой активностью и селективностью (например, содержащие благородные металлы), могут быть дорогими. Поиск более дешевых и доступных кatalитических материалов является актуальным в настоящее время [5].

Полное понимание механизма кatalитического окисления глюкозы на молекулярном уровне необходимо для разработки более эффективных катализаторов и оптимизации условий кatalитического окисления. Однако механизм этой сложной реакции до сих пор не полностью изучен. Разработка кatalитических процессов окисления глюкозы, которые экономически конкурентоспособны по сравнению с традиционными методами (например, ферментативными процессами или химическими методами с использованием сильных окислителей), является важным условием для их промышленного внедрения [6].

Кatalитические методы окисления глюкозы могут быть более экологичными, чем традиционные химические методы, поскольку они способны функционировать при более мягких условиях (низкие температуры и давления), использовать менее токсичные реагенты и производить меньше отходов. Например, использование кислорода в качестве окислителя и водных растворов в качестве среды реакции более экологически безопасно, чем использование сильных окислителей и органических растворителей [7].

Окисление глюкозы до глюконовой кислоты – важный процесс, который широко применяется в промышленности.

На рис. 1 представлена схема каталитического окисления глюкозы.

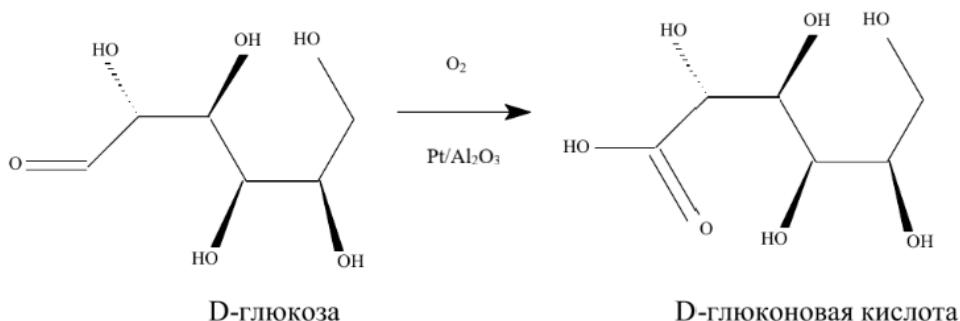


Рис. 1. Схема каталитического окисления глюкозы

В данной работе приводятся результаты подбора оптимальных условий катализического окисления глюкозы. Процесс выполнялся в водной среде в присутствии катализатора 3 %Pt/Al₂O₃.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика окисления глюкозы каталитическим методом

В данной работе изучался процесс каталитического окисления глюкозы до глюконовой кислоты в присутствии платинового катализатора, нанесенного на оксидный носитель Al_2O_3 .

Реактор термостатируют до 60–80 °С. Затем через штуцер загружают 0,7 г глюкозы и 0,1–0,15 г катализатора, 18,5 мл воды. Затем отдельно растворяют эквимолярное количество подщелачивающего агента NaHCO_3 в 6,5 мл воды, через штуцер приливают 1,5 мл этого раствора. В дальнейшем через каждые 30 мин в течение 2,5 ч приливают 1 мл NaHCO_3 . После добавления всего количества NaHCO_3 реакцию ведут еще 30 мин. Общее время реакции составляет 3 ч. Температуру реакционной смеси поддерживают подачей в рубашку реактора из термостата. Перемешивание реакционной массы осуществляют подключением магнитной мешалки с количеством оборотов 1 000 об/мин. Затем подают кислород через штуцер из газового баллона, с помощью ротаметра устанавливают скорость прохождения газа 450 мл/мин.

В ходе анализа была использована хроматографическая система «Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014», снабженная рефрактометрическим детектором. Система оснащена вакуумным дегазатором, термостатом колонок и изократическим насосом с автоматической промывкой рабочих плунжеров, а также оборудованием для очистки растворителя, игольным портом и аналитической колонкой. В качестве неподвижной фазы был использован полимерный носитель Reprogel-H.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данном исследовании был проведен подбор оптимальных условий катализитического окисления глюкозы посредством варьирования температуры. Для оценки эффективности примененных условий использовались следующие параметры:

конверсия субстрата после 180 мин эксперимента;

селективность к образованию целевых продуктов после 180 мин эксперимента.

Результаты исследования влияния температуры на процесс каталитического окисления глюкозы представлены на рис. 2.

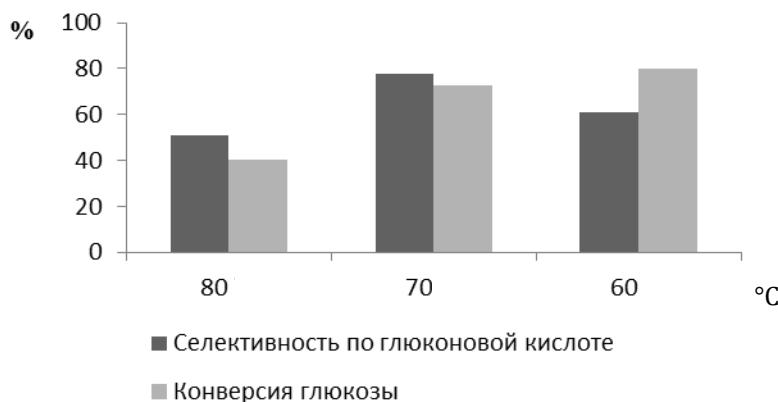


Рис. 2. Сравнительная диаграмма селективности и конверсии при разных температурных условиях

Из рисунка видно, что наименьшая селективность и конверсия наблюдаются при температуре 80 °C, и составляют 51,04 и 40,56 % соответственно. Это связано с карамелизацией глюкозы. Карамелизация – это сложный процесс термического разложения сахаров, который происходит при высоких температурах. Карамелизация приводит к распаду глюкозы, тем самым снижая ее концентрацию в реакционной смеси. Это напрямую уменьшает количество глюкозы, доступной для каталитического окисления, и, следовательно, снижает конверсию. Карамелизация приводит к образованию множества побочных продуктов, таких как альдегиды, кетоны, органические кислоты и полимерные соединения.

Реакция при 60 °C также не показала высоких результатов селективности, но конверсия составила 80,08 %. Это может быть связано тем, что адсорбция и активация молекул кислорода на поверхности катализатора недостаточно эффективны. Это приводит к неполному или неселективному окислению глюкозы, когда вместо образования целевого продукта происходит образование смеси продуктов. При низкой температуре и высокой конверсии время контакта глюкозы с катализатором увеличивается. Это может приводить к последовательному окислению целевого продукта до побочных продуктов. Например, образовавшаяся глюконовая кислота далее окисляется до более простых органических кислот или CO₂.

Оптимальное протекание реакции наблюдается при 70 °C, так как и селективность и конверсия достаточно высоки, 77,63 и 72,71 % соответственно. При 70 °C достигается оптимальная энергия активации для образования целевого продукта. При более низких температурах энергия может быть недостаточной для эффективного протекания процесса каталитического окисления, а при более высоких температурах могут активироваться нежелательные побочные реакции. Десорбция глюкозы и кислорода на поверхности катализатора является важным этапом каталитического процесса. При температуре 70 °C может достигаться оптимальный баланс между адсорбией реагентов и десорбией продуктов. Слишком низкая температура может препятствовать адсорбции, а слишком высокая – приводить к десорбции реагентов до того, как они успеют прореагировать.

Расторимость кислорода в воде уменьшается с повышением температуры. При слишком высоких температурах (80 °C и выше) концентрация кислорода в реакционной

смеси может стать лимитирующим фактором, что замедлит скорость реакции. При температуре 70 °C может быть достигнут оптимальный баланс между растворимостью кислорода и скоростью реакции.

Снижение конверсии глюкозы при 70 °C связано с ингибированием процесса образования глюконат-иона и активацией параллельного пути протекания реакции – изомерного превращения глюкозы во фруктозу.

Также в ходе исследования сравнивались значения pH реакционной массы.

В таблице приведено сравнение pH реакционной массы в начале, середине и конце реакции.

Сравнение значения pH в процессе реакции

Температура, °C	pH начало	pH 50 %	pH конец	Конверсия	Селективность
60	5,80	7,30	9,13	61,05	80,08
70	5,32	6,31	7,94	77,63	72,71
80	5,90	7,20	8,50	51,04	40,56

Из таблицы видно, что значение pH достигает максимального значения при 60 и 80 °C. Эту особенность протекания реакции можно объяснить уменьшением селективности окисления D-глюкозы. Уменьшение селективности каталитического процесса при увеличении pH обусловлено сложным взаимодействием различных факторов, включая изменение механизма реакции, состояния катализатора и стабильности продуктов. Высокий pH может способствовать активации неселективных путей окисления, приводить к деградации катализатора или разложению целевого продукта. Понимание этих механизмов позволяет оптимизировать условия реакции и повысить селективность каталитического окисления глюкозы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований подбора оптимальных условий проведения каталитического окисления D-глюкозы можно сделать следующие выводы:

1. Оптимальные значения селективности и конверсии при проведении каталитического окисления D-глюкозы наблюдаются при 70 °C (77,63 и 72,71 %).
2. Проведение реакции при 60 и 80 °C ведет за собой образование побочных продуктов окисления.
3. Оптимальное значение pH находится в интервале 7–8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Isbell H.S., Pigman W. Okisleniye al'fa- i beta-glyukozy i izuchenije izomernykh form sakhara v rastvore // Byuro standartov, zhurnal issledovaniy. 1933. Vol. 10. No. 3, pp. 337–356.
2. Yin Y., Ma C., Li W., Luo S., Liu Y., Wu X., Wu Z., Liu S. Rapid Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using a MoCl₃ Catalyst in an Ionic Liquid with Microwave // Irradiation. Ind. Crops Prod. 2021. Vol. 160. Article 113091, pp. 1–8.
3. Sandu M.P., Sidelnikov V.S., Geraskin A.A., Chernyavskii A.V., Kurzina I.A. Influence of the Method of Preparation of the Pd-Bi/Al₂O₃ Catalyst on Catalytic Properties in the Reaction of Liquid-Phase Oxidation of Glucose into Gluconic Acid // Catalysts. 2020. Vol. 10. No. 3, pp. 1–22.

4. Haynes T., Dubois V., Hermans S. Particle Size Effect in Glucose Oxidation with Pd/CB Catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2017. Vol. 542, pp. 47–54.
5. Diverchy C., Dubois V., Devillers M., Hermans S. Bimetallic Pd-Bi/C Catalysts Prepared by Grafting of Complexes with O-Donor Ligands // *Top. Catal.* 2020. Vol. 63. No. 15-18, pp. 1485–1496.
6. Yin J., Zhang Q., Yang C., Zhang B., Deng K. Highly Selective Oxidation of Glucose to Gluconic Acid and Glucaric Acid in Water Catalyzed by an Efficient Synergistic Photocatalytic System // *Catal. Sci. Technol.* 2020. Vol. 10. No. 7, pp. 2231–2241.
7. Neves L.C.M.D. Continuous Production of Gluconic Acid and Fructose Using Membrane Bioreactor / L.C.M.D. Neves, M. Vitolo // *World J. Pharm. Pharm. Sci.* 2020. Vol. 9. No. 10, pp. 423–440.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПЕТРОВА Арина Игоревна – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: arinapetrova989@gmail.com

ЦВЕТКОВ Дмитрий Юрьевич – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: dm.cwetkow@mail.ru

ЛАКИНА Наталья Валерьевна – 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: lakina@yandex.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологий полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Петрова А.И., Цветков Д.Ю., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман М.Г. Изучение влияния параметров реакции на каталитическое окисление глюкозы с использованием Pt/Al₂O₃ // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2025. № 4 (28). С. 84–90.

STUDYING THE EFFECT OF REACTION PARAMETERS ON CATALYTIC OXIDATION OF GLUCOSE USING Pt/Al₂O₃

A.I. Petrova, D.Y. Tsvetkov, N.V. Lakina, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. Heterogeneous catalysis is the basis of most large-scale industrial chemical processes. The relevance of glucose oxidation by catalytic methods is driven by several key

factors that relate to the production of valuable chemicals, the use of renewable raw materials, and environmental sustainability. Heterogeneous catalytic oxidation of glucose offers several advantages over traditional enzymatic methods, although enzymatic methods also have their own merits. Heterogeneous catalysts are generally more stable than enzymes. They are less sensitive to changes in temperature, pH, and the presence of inhibitors. Heterogeneous catalysts can be easily separated from the reaction mixture and regenerated for reuse. This reduces the cost of the process and the amount of waste generated. The purpose of this work is to investigate the features of the catalytic oxidation of glucose, analyze the reaction mechanisms, and evaluate the impact of various factors on the efficiency of the process. This paper presents the results of varying the conditions of glucose oxidation using a 3%Pt/Al₂O₃ catalyst to achieve optimal selectivity and conversion, 77,63 and 72,71 %, respectively.

Keywords: heterogeneous catalysis, catalysts, oxidation, glucose.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

PETROVA Arina Igorevna – Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: arinapetrova989@gmail.com

TSVETKOV Dmitry Yurievich – Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: dm.cwetkow@mail.ru

LAKINA Natalia Valeryevna – 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: lakina@yandex.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemistry, Head of the Department of Polymer Chemistry and Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

SULMAN Mikhail Gennadievich – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Petrova A.I., Tsvetkov D.Y., Lakina N.V., Doluda V. Yu, Sulman M.G. Studying the effect of reaction parameters on catalytic oxidation of glucose using Pt/Al₂O₃ // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 4 (28), pp. 84–90.