

УДК 541.128.66.094.17

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНОЛИЗА КСИЛОЗЫ НА ПРОМОТИРОВАННЫХ МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Куатбеков Н.А., Кедельбаев Б.Ш., Калдыкулов М.С., Асанов Е.Ж.**

*Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова,  
Шымкент, e-mail: kedelbaev@yandex.ru*

В данной статье изложены результаты исследования механизма процесса гидрогенолиза ксилозы на промотированных медных катализаторах. Показано, что наибольшей реакционной способностью к реакции восстановления обладает оксальдегидная форма ксилозы, а энергетическая выгодность реакции гидрогенолиза определяется структурой образующихся продуктов, нашем случае – ксилита.

**Ключевые слова:** ксилоза, ксилит, медные катализаторы, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин модифицирующие добавки

## RESEARCH OF THE MECHANISM OF PROCESS OF GIDROGENOLIZ KSILOZE ON THE PROMOTED COPPER CATALYSTS

**Kuatbekov N.A., Kedelbayev B.S., Kaldykulov M.S., Asanov E.Z.**

*M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, e-mail: kedelbaev@yandex.ru*

In this article results of research of the mechanism of process of a gidrogenoliz of a ksiloz on the promoted copper catalysts are stated. It is shown by that most reactionary ability to reactions of the reconstruction on the oksialdegiden form the ksilozes possesses and power advantage of reaction of a gidrogenoliz is defined by structure formed product in our case – ksilits.

**Keywords:** the ksiloz, ksilit, copper catalysts, ethylene glycol, propylene glycol, glycerin the modifying additives

Многоатомные спирты, являясь продуктами основного органического синтеза, нашли широкое применение в самых разнообразных отраслях промышленности (1–4). Среди многообразных многоатомных спиртов особый интерес представляют продукты гидрирования и гидрогенолиза моносахаридов. У многих из этих соединений обнаружена высокая биологическая активность, некоторые из них нашли применение в медицинской практике (ксилит, сорбит и другие). Кроме того, данные многоатомные спирты обладают широким спектром прикладных свойств, они находят применение в производстве лаков, олиф, смол, антифризов, косметике, взрывчатых веществ, ПАВ и т.д.

Химическая технология углеводов вообще обладает большими потенциальными возможностями, еще не раскрытыми полностью. Ресурсы непищевого углеводосодержащего сырья – полисахаридов, содержащихся в отходах, переработки растительного сырья, составляют сотни миллионов тонн и, главное, ежегодно возобновляются, в отличие от традиционного химического сырья. В настоящее время актуальным является определение механизма реакций гидрирования и гидрогенолиза ксилозы в присутствии промотированных металлических катализаторов, что необходимо для определения выхода вероятных продуктов и оптимального маршрута протекания процесса.

Этим вопросам и посвящена настоящая статья, в которой рассматривается механизм гидрирования ксилоза на промотированных кобальтовых катализаторах и гидрогенолиза на медных катализаторах.

### Материалы и методы исследования

Сплавы готовили в высокочастотной плавильной печи марки ОКБ – 8020 по разработанной нами технологии. В кварцевый тигель помещали рассчитанное количество Al в виде слитков и постепенно нагревали до 1000–1100 °С, затем вводили рассчитанное количество никеля, меди или кобальта и добавки промотирующего металла в виде стружки или порошка. В результате экзотермической реакции температура расплава поднималась до 1700–1800 °С, который перемешивался в течение 3–5 минут индукционным полем. В графитовых изложницах сплав охлаждали на воздухе и измельчали до зерен 0,25 мм. Активацию сплавов проводили путем выщелачивания 10–50%-ным водным раствором едкого натрия, взятом в объеме 40 см<sup>3</sup> на 1 г сплава на кипящей водяной бане в течение 1 часа, после чего катализатор отмывали от щелочи водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Полученные таким образом катализаторы использовали для гидрогенолиза ксилозы.

Для экспрессного выявления оптимального катализатора и изучения кинетических закономерностей опыты первоначально проводили в видоизмененном реакторе системы ЛЕННИИХИММАШа (емкость 0,5 л) периодического действия. Аппарат снабжен герметическим приводом мощностью 0,6 кВт, скорость вращения мешалки 2800 об/мин, что позволяет убрать диффузионные осложнения реакции. Реакцию проводили в аппарате ЛенНИИХИММаш при следующих условиях: давление водорода – 10–14 МПа, температура опыта – 180–240 °С.

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследована реакция гидрогенолиза ксилозы в присутствии промотированных медных катализаторов с целью получения многоатомных спиртов (7–9).

Процесс гидрогенолиза ксилозы проводили в присутствии промотированных Cr, Ni, Ca, Nb, W и ферросплавами – ферросиликохромом (ФСХ), ферросиликокальций – (ФСК), ферротитан (ФТi), феррохром (ФХ) медных катализаторов.

С целью нахождения наиболее оптимальных составов катализаторов изучено влияние количества модифицирующей

добавки на степень превращения ксилозы (табл. 1).

Из таблицы видно, что наибольший выход глицерина и гликолей происходит на катализаторах из многокомпонентных сплавов с добавками ферросплавов.

Было исследовано влияние температуры опыта и давления водорода на степень превращения ксилозы.

Установлено, что выход глицерина и гликолей наибольший при 220 °С. При дальнейшем увеличении температуры происходит уменьшение выхода целевых продуктов. Максимальный выход глицерина с повышением температуры от 180 до 220 °С возрастает приблизительно в 2 раза.

**Таблица 1**

Влияние состава сплавов-катализаторов на степень превращения ксилозы.

Условия опыта:  $P_{H_2} = 12$  МПа,  $T = 220$  °С, 15 % водный раствор ксилозы

| Состав сплава, катализатора, вес, % | Степень превращения ксилозы, % |         |          |                |                     | Сумма продуктов гидрогенолиза |
|-------------------------------------|--------------------------------|---------|----------|----------------|---------------------|-------------------------------|
|                                     | Ксилит                         | эритрит | глицерин | Этилен гликоль | 1,2-пропиленгликоль |                               |
| Cu-Al-ФТi                           |                                |         |          |                |                     |                               |
| 42:50:3                             | 24,2                           | 3,5     | 21,7     | 14,0           | 16,3                | 78,7                          |
| 40:50:5                             | 17,0                           | 3,6     | 28,6     | 17,2           | 23                  | 89,4                          |
| 38:50:7                             | 24,3                           | 4,5     | 24,0     | 15,3           | 20,8                | 88,9                          |
| 35:50:10                            | 28,0                           | 2,0     | 22,7     | 14,0           | 12,6                | 79,3                          |
| Cu – Al- Ca                         |                                |         |          |                |                     |                               |
| 47:50:3                             | 20,0                           | 6,2     | 24,7     | 15,6           | 20,4                | 86,9                          |
| 45:50:5                             | 16,6                           | 1,1     | 25,0     | 16,4           | 21,0                | 80,1                          |
| 43:50:7                             | 21,6                           | 1,0     | 20,0     | 14,8           | 18,7                | 76,1                          |
| 40:50:10                            | 30,0                           | 0,8     | 12,1     | 7,6            | 15,8                | 66,3                          |
| Cu-Al-ФХ                            |                                |         |          |                |                     |                               |
| 47:50:3                             | 19,3                           | 2,2     | 28,9     | 15,7           | 22,0                | 88,1                          |
| 45:50:5                             | 18,5                           | 1,8     | 27,5     | 23,4           | 20,3                | 91,2                          |
| 43:50:7                             | 18,1                           | 1,6     | 26,3     | 30,1           | 19,3                | 95,4                          |
| 40:50:10                            | 13,5                           | 0,8     | 35,9     | 24,2           | 21,6                | 95,8                          |
| Cu-Al-ФСХ                           |                                |         |          |                |                     |                               |
| 47:50:3                             | 19,8                           | 1,5     | 25,5     | 23,0           | 17,9                | 87,7                          |
| 45:50:5                             | 15,0                           | 2,0     | 33,1     | 24,4           | 1,7                 | 91,2                          |
| 43:50:7                             | 18,1                           | 1,6     | 26,3     | 30,1           | 19,3                | 95,4                          |
| 40:50:10                            | 18,2                           | 1,8     | 25,1     | 28,4           | 19,0                | 93,5                          |
| Cu-Al-ФСК                           |                                |         |          |                |                     |                               |
| 47:50:3                             | 19,8                           | 1,5     | 25,5     | 23,0           | 17,9                | 87,7                          |
| 45:50:5                             | 15,0                           | 2,0     | 33,1     | 24,4           | 23,7                | 98,2                          |
| 43:50:7                             | 5,8                            | 1,0     | 49,8     | 26,8           | 24,5                | 98,0                          |
| 40:50:10                            | 13,5                           | 0,8     | 35,9     | 24,2           | 21,6                | 95,8                          |
| Cu-Al-Si                            |                                |         |          |                |                     |                               |
| 49:50:1                             | 31,7                           | 1,9     | 17,8     | 13,2           | 10,8                | 75,4                          |
| 47:50:3                             | 30,8                           | 2,0     | 21,4     | 18,7           | 14,5                | 87,4                          |
| 45:50:5                             | 25,5                           | 3,6     | 27,4     | 22,4           | 16,3                | 95,2                          |
| 40:50:10                            | 27,4                           | 2,1     | 21,9     | 16,2           | 11,0                | 78,6                          |

При гидрогенолизе ксилозы в небольших количествах образуется эритрит. Выход последнего достигает 5–6%, т.е. расщепление связей молекулы ксилозы идет в основном в положении 3–4 или 3–2.

Дальнейшее увеличение температуры до 240 °С понижает выход гликолей на 12–50%. Вероятно, при высоких температурах (230–240 °С) происходит частичное карамелизация ксилозы и адсорбция ее продуктов на активных центрах катализатора.

С увеличением давления до 12 МПа плавно увеличивается выход глицерина и гликолей. Дальнейшее увеличение давления уменьшает степень превращения ксилозы. Возрастание выхода глицерина и гликолей с увеличением давления водорода можно объяснить двумя причинами: во-первых, с повышением давления водорода (до определенного предела, который зависит от природы гидрируемого вещества, катализатора, температуры) растет скорость проникновения его через границу раздела газ-жидкость, увеличивается растворимость водорода в жидкости и скорость диффузии к поверхности катализатора, во-вторых тем, что молекула ксилозы, имея карбонильную и четыре гидроксильных групп, лучше адсорбируется на поверхности катализатора при повышенном давлении.

Скорость реакции растет пропорционально давлению водорода лишь до определенного предела. Величина предела давления, после которого скорость реакции перестает расти, зависит от природы и концентрации гидрируемого соединения, природы и количества катализатора и растворителя, температуры процесса и интенсивности перемешивания.

Для объяснения полученных закономерностей были проведено исследование механизма реакции гидрирования и гидрогенолиза ксилозы квантовохимическим методом.

По гидрированию и гидрогенолизу сахаров, в частности ксилозы, накоплено немало экспериментальных данных, которые зачастую противоречат друг – другу, особенно в области механизма данных процессов.

Квантово-химическое исследования имеют большую ценность при определении

последовательности стадий и направления протекания реакции, они позволяют «исследовать» короткоживущие интермедианты реакции – радикалы, ионы и ион-радикалы, которые очень часто невозможно исследовать экспериментально. Для расчетов использован полуэмпирический метод МЧПДП/3, хорошо зарекомендовавший себя при исследовании кислородосодержащих углеводов.

Любую пентозу или гексозу можно представить в виде четырех структурных форм: двух циклических (пиранозной и фуранозной) и двух открытых (оксигидной и ендиольной). Для установления электронного строения и анализа стабильности и реакционной способности молекул провели расчеты всех четырех структурных форм ксилозы.

Исследование геометрического строения и зарядового распределения структурных форм ксилозы показало, что при переходе из оксигидной в ендиольную форму связь  $C_2-C_3$  заметно укорачивается, что свидетельствует о ее прочности. Это подтверждается многочисленными экспериментальными данными и объясняется влиянием двойной связи  $C_1-C_2$ .

Анализируя геометрическое строение и зарядовое распределение структурных форм циклических полуацеталей, можно заключить, что уменьшение числа углеродных атомов в цикле при переходе от ксилопиранозы к ксилофуранозе приводит к значительному уменьшению связи  $C_2-C_3$  чем, возможно, и объясняется более высокая энергетическая стабильность ксилофуранозы.

Как видно из расчетных данных электронного средства (энергия НСМО), наибольшей активностью в реакциях восстановления должны обладать пиранозная и оксигидная формы, о чем говорит наименьшее значение энергии НСМО в сравнении с другими формами.

Результаты расчетов, приведенные ниже, подтверждают выводы о наибольшей реакционной способности к реакциям восстановления оксигидной формы ксилозы, о чем свидетельствует наименьшее значение  $\Delta E$  реакции.

Таблица 2

| Структурная форма | Теплота образования, кКал/моль | Полная энергия эВ | Средство к электрону (энергия НСМО) эВ |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------------------------|
| Оксигидная        | – 187,951                      | – 2338,458        | 0,685                                  |
| Ендиольная        | – 223,110                      | – 2339,983        | 1,222                                  |
| Пиранозная        | – 226,952                      | – 2340,150        | 0,414                                  |
| Фуранозная        | – 237,507                      | – 2340,607        | 1,098                                  |

Показано, что наибольшей реакционной способностью к реакции восстановления обладает оксиальдегидная форма ксилозы, а энергетическая выгодность реакции гидрогенолиза определяется структурой образующихся продуктов, в нашем случае – ксилита.

Таблица 3

| Структурная форма | Энергия гидрирования, эВ |
|-------------------|--------------------------|
| Оксиальдегидная   | – 0,715                  |
| Ендиольная        | – 0,190                  |
| Пиранозная        | – 0,0223                 |
| Фуранозная        | + 0,434                  |

Рассчитанное значение полной энергии молекулы – 2340, 2208 эВ, Дипольный момент – 5,89 Д, а теплота образования молекулы, по данным расчета – 228,59 ккал/моль.

Дополнительно были рассчитаны значения длины всех связей, при этом было получено, что наибольшими значениями углерод-углеродных связей обладают связи  $C_2-C_3$  и  $C_3-C_4$ . Это соответствует тому факту, что в многочисленных экспериментальных работах при гидрогенолизе моносахаридов образуются продукты с разрывом этих связей.

Наименьшими значениями энергии разрыва углерод-углеродных связей обладают

связи  $C_3-C_2$  и  $C_3-C_4$ , что согласуется с экспериментальными данными, т.е. гидрогенолиз ксилозы идет с наибольшим выходом глицерина и этиленгликоля с разрывом указанных связей.

#### Список литературы

1. Кедельбаев Б.Ш., Куатбеков А.М., Турабджанов С.М. Промотированные катализаторы жидкофазной гидрогенизации моносахаридов и ароматических соединений, Монография, Fan va texnoloqiylar markazining bosmaxonasi. – Ташкент, 2011. – 248 с.
2. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. – М.: Лес.пром., 1972. – 440 с.
3. Надиров Н.К., Слущкин Р.В. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. – М.: Химия, 1976. – 216 с.
4. Кедельбаев Б.Ш., Куатбеков А.И., Иманкулов Н.Н. Катализатор для гидрогенолиза моносахаридов. Решение о выдаче предпатентов по заявке № 9907121-5052/2 от 05.10.99.
5. Керимбаева К.З., Кедельбаев Б.Ш. Кобальтовые катализаторы гидрогенизации ксилозы. – Шымкент: «Алтын алка», 2004. – 140 с.
6. Кедельбаев Б.Ш. Синтез полиолов на сплавных промотированных катализаторах. – Алматы: Китап палатасы, 2002. – 97 с.
7. Кедельбаев Б.Ш., Туртабаев С.К., Ташкараев Р.А. Катализатор для гидрогенолиза моносахаридов Инновационный патент № 28198, зарегистрирован в госреестре изобретений РК 19.02.2014.
8. Тажиметова А.Ж., Аширов А.М., Кедельбаев Б.Ш., Тусипбеков И.Т. Каталитический синтез глицерина и гликолей. – Шымкент, 1997. – С. 228–231.
9. Кедельбаев Б.Ш., Туртабаев С.К. Катализатор для гидрирования моносахаридов Инновационный патент № 28199, зарегистрирован в госреестре изобретений РК 19.02.2014.