

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2025.02.073>

УДК 544.4

**І.С. Горбанюк**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0009-0007-9823-9608>

**В.В. Трачевський**<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-0590-5223>

**В.В. Брей**<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-9860-750X>

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна

<sup>2</sup> Технічний центр НАН України, Київ, Україна

E-mail: ivanh23@ukr.net

## Гідрогеноліз глюкози до пропіленгліколю на $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі

Представлена членом-кореспондентом НАН України В.О. Зажигаловим

На сьогодні гідрогеноліз поновлювальних  $\text{C}_6$  карбогідратів розглядають як альтернативний спосіб одержання  $\text{C}_{2-3}$  поліолів. Досліджено гідрогеноліз 10%-го розчину глюкози у 60%-му метанолі на нанесеному  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі в проточному режимі за температури 180 °С під тиском 4,0 МПа  $\text{H}_2$  за цільовою реакцією  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2 = 2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Показано, що застосування метанольного розчину глюкози дає можливість двічі підвищити продуктивність каталізатора за пропіленгліколем — до 1,6 ммоль/( $g_{\text{кат}} \cdot \text{год}$ ), порівняно з показником, отриманим у досліді з 10%-м водним розчином глюкози. Це пов'язано з більшою на два порядки розчинністю водню в метанолі, ніж у воді. Також використання глюкозо-метанол-водного розчину дає змогу значно збільшити час стабільної роботи каталізатора — до принаймні 20 год проти 8 год для водних розчинів. Розроблено двостадійний спосіб регенерації відпрацьованого каталізатора шляхом його промивання 60%-м метанолом за температури 120 °С з подальшим відновленням за температури 200 °С.

**Ключові слова:** пропіленгліколь, глюкоза, гідрогеноліз,  $\text{Cu}$ -вмісні каталізатори, регенерація каталізаторів

**Вступ.** Пропіленгліколь, світове виробництво якого сягає 2 млн т/рік, знаходить застосування у виробництві полієфірів, антифризів, поверхнево-активних речовин тощо [1]. Також пропіленгліколь завдяки його нетоксичності застосовують у косметичній та харчовій (добавка E1520) промисловостях [2]. Традиційно пропіленгліколь одержують через гідратацію оксиду пропілену [2], але в 2011 р. фірма “Oleon” відкрила в Ертвелді (Бельгія) перший у світі завод з виробництва пропіленгліколю з гліцерину потужністю 20 000 т/рік за ліцензією фірми “BASF”. 2012 р. у Бельгії фірма “BASF” запустила виробництво пропі-

---

Ц и т у в а н н я: Горбанюк І.С., Трачевський В.В., Брей В.В. Гідрогеноліз глюкози до пропіленгліколю на  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2025. № 2. С. 73—79. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2025.02.073>

© Видавець ВД «Академперіодика» НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

ленгліколю через гідрування доступного гліцерину як копродукту виробництва біодизеля (<https://www.pcne.eu/article/basf-and-oleon-celebrate-grand-opening/>).

В останні десять років активно проводяться дослідження з каталітичного гідрогенолізу поновлювальних  $C_6$  карбогідратів, насамперед глюкози, до пропіленгліколю [3—8]. У цих дослідженнях, як правило, застосовували розбавлені до 10 мас. % водні розчини глюкози, а гідрогеноліз здійснювали переважно на мідевмісних каталізаторах у стаціонарних умовах з використанням автоклавів за температури 160—200 °С під тиском водню до 50 МПа. Так, автори робіт [4, 5] використовували співосаджений  $Cu-La_2O_2CO_3/Al_2O_3$  каталізатор для гідрогенолізу 0,3%-го водного розчину глюкози в стаціонарному режимі за температури 200 °С і тиску водню 3,4 МПа протягом 3 год, селективність пропіленгліколю сягала 32 % за повної конверсії глюкози.

У роботах [6, 8] наведено результати досліджень гідрогенолізу глюкози із застосуванням проточного реактора зі стаціонарним шаром каталізатора, що є більш практично придатним. Автори роботи [6] застосували нанесений  $Cu-B_2O_3/Al_2O_3$  каталізатор для гідрогенолізу 5 %-го водного розчину глюкози за умов 180 °С/4,0 МПа  $H_2$ . При цьому було досягнуто селективність за пропіленгліколем у 45 %, однак за досить незначного навантаження на каталізатор у 0,1 ммоль  $C_6H_{12}O_6/(г_{кат} \cdot год)$ . Нами [8] проведено гідрогеноліз 10%-го водного розчину глюкози також у проточному режимі за умов 180 °С/4,0 МПа  $H_2$  на нанесеному  $Cu-Cr_2O_3/Al_2O_3$  каталізаторі. При цьому продуктивність за пропіленгліколем становила 0,9 ммоль/ $(г_{кат} \cdot год)$ . Проте каталізатор досить швидко, після 8 год роботи, втрачав активність.

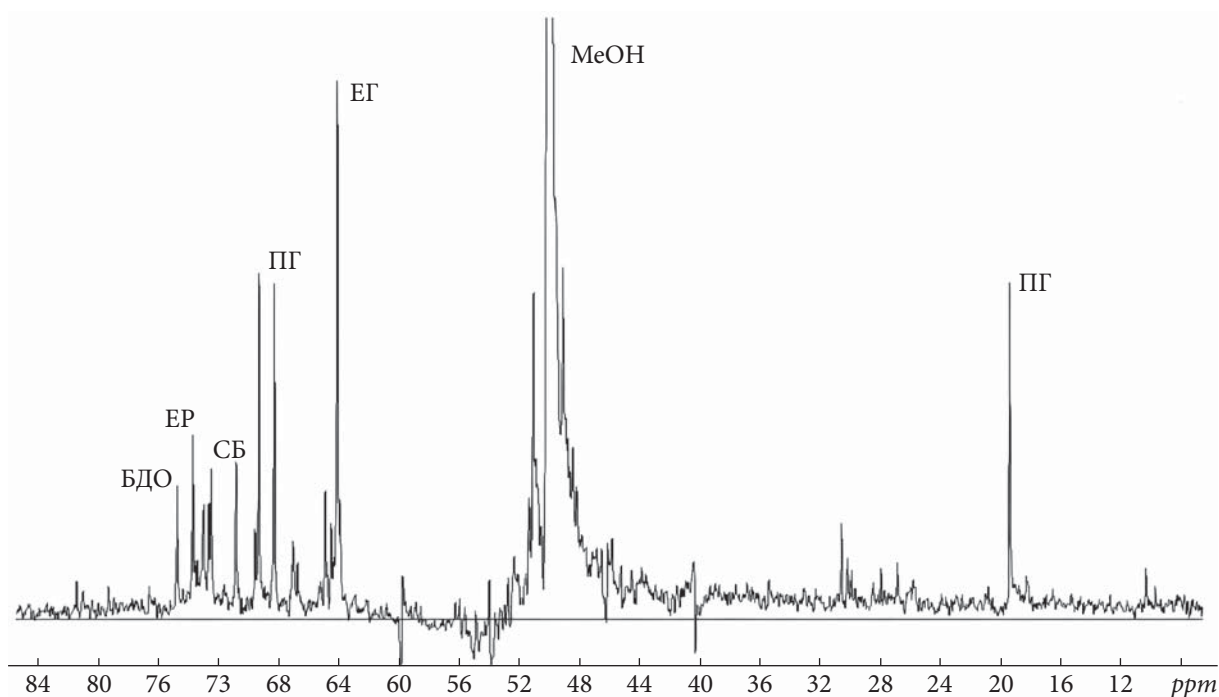
**Мета** цього дослідження полягала в збільшенні часу стабільної роботи каталізатора. Для цього як реакційну суміш використовували 10%-й розчин глюкози у 60%-му метанолі.

**Експериментальна частина.** Харчову глюкозу (“Остхім”, Україна) використовували для приготування вихідної реакційної суміші у масовому співвідношенні глюкоза : метанол : вода 1 : 5,5 : 3,5. Також в експериментах було використано 10%-й водний розчин глюкози. Концентрація глюкози в застосованих розчинах становила 0,55 ммоль/мл. В експериментах тестували той самий зразок  $CuO-Cr_2O_3/Al_2O_3$  каталізатора, що і в нашому попередньому дослідженні [8].

Каталітичний експеримент проводили за методикою, описаною в [8]. У реактор діаметром 10 мм з внутрішньою термопарою завантажували  $4\text{ см}^3$  (2,4 г) каталізатора, відновлювали його в потоці водню [8], температуру знижували до 180 °С, встановлювали потік водню у  $50\text{ см}^3/\text{хв}$  під тиском у 4,0 МПа і подавали реакційну суміш з об’ємною швидкістю  $LHSV = 1,9 \div 3\text{ год}^{-1}$ , що відповідало навантаженню на каталізатор  $L = 1,6 \div 2,5\text{ ммоль } C_6H_{12}O_6/(г_{кат} \cdot год)$ . Проби на аналіз по 2—3 мл відбирали кожні 30 хв експерименту.

Продуктивні суміші аналізували за допомогою газової хроматографії (“Agilent 7820A”, США) та  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопії (“Bruker Avance 400”, Німеччина). Калібрування площ відповідних сигналів у  $^{13}C$  ЯМР-спектрах здійснювали з використанням водно-метанольних розчинів пропіленгліколю (0,1—0,4 ммоль/мл), етиленгліколю (0,1—0,3 ммоль/мл) та гідроксіацетону (0,1—0,3 ммоль/мл). Продуктивність каталізатора за пропіленгліколем (ммоль/ $(г_{кат} \cdot год)$ ) визначали за формулою  $Y = C_{III} \cdot LHSV / \rho$ , де  $C_{III}$  — концентрація пропіленгліколю в продукті, ммоль/мл;  $\rho = 0,6\text{ г/мл}$  — насипна густина каталізатора.

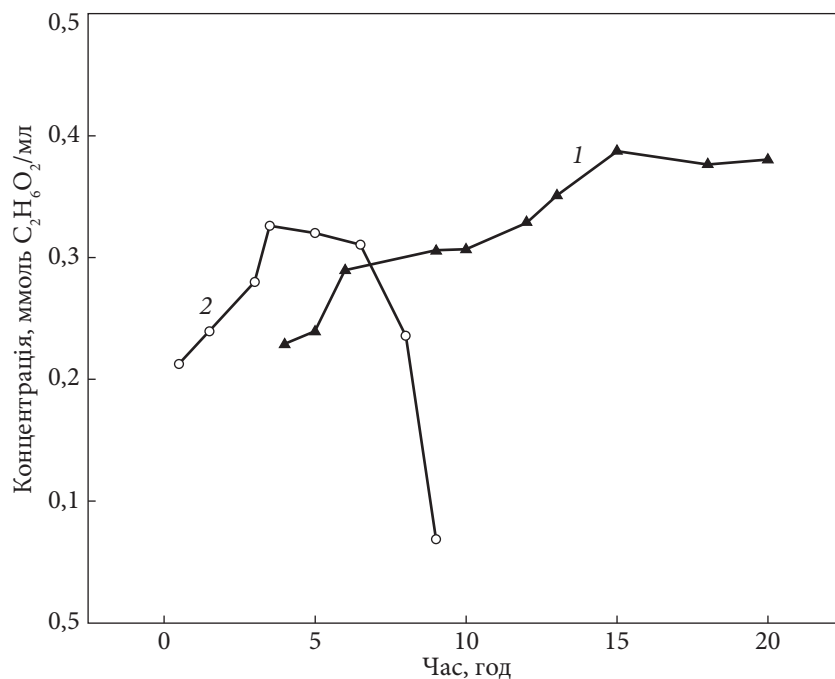
**Результати дослідження та їх обговорення.** Основним продуктом досліджуваного гідрогенолізу глюкози за реакцією  $C_6H_{12}O_6 + 4H_2 = 2C_3H_8O_2 + 2H_2O$  є пропіленгліколь,



**Рис. 1.**  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр продукту, одержаного на  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі (180 °С, 4,0 МПа  $\text{H}_2$ , 1,6 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$ , 10%-й розчин глюкози в 60%-му метанолі). MeOH — метанол; ПГ — пропіленгліколь; ЕГ — етиленгліколь; ЕР — еритрол; СБ — сорбіт; БДО — бутандіол

який реєструється на хроматограмах та в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах продукту реакції (рис. 1). При цьому в ЯМР-спектрі не спостерігаються сигнали глюкози, що свідчить про її повну конверсію (див. рис. 1). Як побічні продукти ідентифіковано: етиленгліколь, гідроксіацетон, 1,2-бутандіол, еритрол, сорбіт (див. рис. 1).

Результати з визначення вмісту пропіленгліколю, етиленгліколю та гідроксіацетону в продуктових сумішах за різних навантажень на  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор наведено у таблиці. Так, у експерименті з використанням водно-метанольного розчину глюкози з навантаженням у 1,6 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$  концентрація пропіленгліколю підвищувалася до 0,39 ммоль/мл проти 0,31 ммоль/мл у разі застосування 10%-го водного розчину глюкози (див. таблицю). Наведені концентрації пропіленглікою значно перевищують значення 0,16 ммоль/мл, одержане авторами роботи [7] під час гідрогенолізу 5%-го водного розчину глюкози в автоклаві на каталітичній суміші  $\text{Ru/C}$  з  $\text{ZnO}$  за умов 165 °С/2,0 МПа  $\text{H}_2$ . Збільшення навантаження до 2,0 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$  в експерименті з метанольним розчином зумовило підвищення концентрації пропіленгліколю до 0,40 ммоль/мл, а в разі використання водного розчину — її зменшення до 0,28 ммоль/мл (див. таблицю). Однак збільшення навантаження до 2,5 ммоль/ $(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$  спричинило зниження вмісту пропіленгліколю до 0,36 ммоль/мл і підвищення концентрації небажаного гідроксіацетону до 0,03 ммоль/мл (див. таблицю). Гідроксіацетон, який ускладнює виділення пропіленгліколю з продуктової суміші, є проміжним продуктом гідрогенолізу, що відбувається за добре відомою схемою:  $\text{глюкоза} \rightarrow \text{C}_3\text{-C}_4 \text{ альдольна деконденсація} + \text{H}_2 \rightarrow \text{гідроксіацетон} + \text{H}_2 \rightarrow$



**Рис. 2.** Зміни концентрації пропіленгліколю в продукті залежно від часу гідрогенлізу на  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі: 1 — 10%-й розчин глюкози в 60%-му метанолі; 2 — 10%-й водний розчин глюкози (180 °С, 4,0 МПа  $\text{H}_2$ ,  $L = 1,6$  ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$ )

**Вміст пропіленгліколю, етиленгліколю та гідроксіацетону в продуктах гідрогенлізу за різного навантаження на  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор (180 °С, 4,0 МПа  $\text{H}_2$ , 10%-й розчин глюкози в 60%-му метанолі)**

Навантаження на каталізатор, ммоль/ $(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$	Концентрація продуктів, ммоль/мл*		
	Пропіленгліколь	Етиленгліколь	Гідроксіацетон
1,6	0,39	0,06	0,00
1,6**	0,31	0,09	0,04
2,0	0,40	0,06	0,01
2,0**	0,28	0,08	0,03
2,5	0,36	0,07	0,03

\* 100%-на конверсія глюкози.

\*\* 10%-й водний розчин глюкози.

пропіленгліколь. Тому під час використання глюкозо-метанольної суміші оптимальним навантаженням слід вважати 2,0 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$ . При цьому каталізатор забезпечує продуктивність за пропіленгліколем у 1,6 ммоль/ $(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$ , що приблизно на 60 % більше, ніж у разі застосування водного розчину глюкози (див. таблицю).

Стабільність роботи каталізатора досліджували, як і в роботі [8], за навантаження 1,6 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$ , температури 180 °С та тиску водню 4,0 МПа. На метанольному розчині глюкози каталізатор пропрацював 20 год без зниження концентрації пропіленгліколю в продуктивній суміші (рис. 2). Продукт при цьому залишався безбарвним і нейтральним з рН 6—7. Однак у разі гідрогенолізу водного розчину глюкози час стабільної роботи каталізатора становив лише 8 год (див. рис. 2), при цьому забарвлення продукту впродовж експерименту змінювалося з безбарвного до темно-бурого з різким запахом гідроксіацетону. Подовження часу стабільної роботи каталізатора, як і збільшення вмісту пропіленгліколю, можна пояснити значно кращою розчинністю водню в спиртах порівняно з водою. Наприклад, за умов 25 °С/2,0 МПа розчинність водню в метанолі становить 102 мл/100 г, а у воді — 17 мл/100 г [9]. Це сприяє процесу рідкофазового гідрування ацетолу до пропіленгліколю. Також метанол, як показує експеримент (див. рис. 2), здатний видаляти небажані олігомерні сполуки з активних центрів каталізатора [8].

Зазвичай застосування каталізаторів у промисловості потребує визначення умов їх регенерації. Оскільки після 20 год експлуатації не спостерігалось ознак дезактивації каталізатора, вихідний розчин замінили на 15%-й водно-метанольний розчин глюкози, що дало можливість підвищити навантаження на каталізатор до 3,8 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$ . При цьому істотно знизилась концентрація пропіленгліколю і підвищився вміст гідроксіацетону в продуктах реакції. Отже, відпрацьований  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор на першій стадії регенерації був промитий 60 %-м метанолом за умов 120 °С/1,4 МПа  $\text{H}_2$  з об'ємною швидкістю подачі 3,0 год<sup>-1</sup> протягом 3 год. Наступною стадією було відновлення каталізатора воднем за умов 200 °С/0,4 МПа протягом 1 год. У результаті регенований каталізатор відновив свою продуктивність за пропіленгліколем на рівні 1,6—1,7 ммоль/ $(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$  за умов 180 °С/4,0 МПа  $\text{H}_2$ .

**Висновок.** Показано, що застосування 10%-го розчину глюкози в 60%-му метанолі в реакції її гідрогенолізу до  $\text{C}_{2-3}$  поліолів дає змогу значно підвищити продуктивність  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатора за пропіленгліколем до 1,6 ммоль/ $(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$  за умов 180 °С/4,0 МПа  $\text{H}_2$  і навантаження на каталізатор у 2,0 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$ , а також подовжити час стабільної роботи каталізатора до 20 год проти 8 год у разі використання 10%-го водного розчину глюкози. Запропоновано придатний для практики двостадійний метод регенерації каталізатора.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Okolie J.A. Insights on production mechanism and industrial applications of renewable propylene glycol. *iScience*. 2022. **25**, Iss. 9. 104903. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104903>
2. Kirk—Othmer. Encyclopedia of chemical technology. 4th ed. Vol. 12. New York: Wiley, 1980. 555 p.
3. Baniamerian H., Høj M., Beier M. J., Jensen A.D. Catalytic conversion of sugars and polysaccharides to glycols: A review. *Appl. Catal. B: Environ.* 2023. **330**. 122650. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122650>
4. Yazdani P., Wang B., Du Y., Kawi S., Borgna A. Lanthanum oxycarbonate modified Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective hydrogenolysis of glucose to propylene glycol: base site requirements. *Catal. Sci. Technol.* 2017. **7**. P. 4680—4690. <https://doi.org/10.1039/C7CY01571B>
5. Yazdani P., Wang B., Rimaz S., Kawi S., Borgna A. Glucose hydrogenolysis over Cu-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Mechanistic insights. *Mol. Catal.* 2019. **466**. P. 138—145. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.016>
6. Liu C., Shang Y., Wang S., Liu X., Wang X., Gui J., Zhang C., Zhu Y., Li Y. Boron oxide modified bifunctional Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective hydrogenolysis of glucose to 1,2-propanediol. *Mol. Catal.* 2020. **485**. 10514. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110514>
7. Aho A., Engblom S., Eränen K., Russo V., Mäki-Arvela P., Kumar N., Wärnä J., Salmi T., Murzin D.Yu. Glucose transformations over a mechanical mixture of ZnO and Ru/C catalysts: Product distribution, thermodynamics and kinetics. *Chem. Eng. J.* 2021. **405**. 126945. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126945>
8. Горбанюк І.С., Трачевський В.В., Брей В.В. Гідрогеноліз глюкози у водних розчинах до пропіленгліколю на мідьвмісних катализаторах. *Теорет. та експерим. хімія*. 2024. **60**, № 3. С. 179—183.
9. Solubility data series. Vol. 5/6. Hydrogen and deuterium: Young C.L. (Ed.). Oxford: Pergamon Press Ltd., 1981. 663 p.

Надійшла до редакції 17.02.2025

REFERENCES

1. Okolie, J. A. (2022). Insights on production mechanism and industrial applications of renewable propylene glycol. *iScience*, 25, Iss. 9, 104903. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104903>
2. Kirk—Othmer (1980). Encyclopedia of chemical technology. 4th ed. Vol. 12. New York: Wiley.
3. Baniamerian, H., Høj, M., Beier, M. J. & Jensen, A. D. (2023). Catalytic conversion of sugars and polysaccharides to glycols: A review. *Appl. Catal. B: Environ.*, 330, 122650. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122650>
4. Yazdani, P., Wang, B., Du, Y., Kawi, S. & Borgna, A. (2017). Lanthanum oxycarbonate modified Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective hydrogenolysis of glucose to propylene glycol: base site requirements. *Catal. Sci. Technol.*, 7, pp. 4680-4690. <https://doi.org/10.1039/C7CY01571B>
5. Yazdani, P., Wang, B., Rimaz, S., Kawi, S. & Borgna, A. (2019). Glucose hydrogenolysis over Cu-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Mechanistic insights. *Mol. Catal.*, 466, pp. 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.016>
6. Liu, C., Shang, Y., Wang, S., Liu, X., Wang, X., Gui, J., Zhang, C., Zhu, Y. & Li, Y. (2020). Boron oxide modified bifunctional Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective hydrogenolysis of glucose to 1,2-propanediol. *Mol. Catal.*, 485, 10514. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110514>
7. Aho, A., Engblom, S., Eränen, K., Russo, V., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Wärnä, J., Salmi, T. & Murzin, D. Yu. (2021). Glucose transformations over a mechanical mixture of ZnO and Ru/C catalysts: Product distribution, thermodynamics and kinetics. *Chem. Eng. J.*, 405, 126945. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126945>
8. Horbaniuk, I. S., Trachevkuy, V. V. & Brei, V. V. (2024). Hydrogenolysis of glucose in aqueous solution into propylene glycol on copper-containing catalysts. *Theor. Exp. Chem.*, 60 No. 3, pp. 202-207. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09822-2>
9. Young, C. L. (Ed.). (1981). Solubility data series. Vol. 5/6. Hydrogen and deuterium. Oxford: Pergamon Press Ltd.

Received 17.02.2025



I.S. Horbaniuk<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0009-0007-9823-9608>

V.V. Trachevkiy<sup>2</sup>, <https://orcid.org/0000-0003-0590-5223>

V.V. Brei<sup>1</sup>, <https://orcid.org/0000-0002-9860-750X>

<sup>1</sup> Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Technical Center of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

E-mail: ivanh23@ukr.net

#### HYDROGENOLYSIS OF GLUCOSE IN PROPYLENE GLYCOL ON $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYST

Currently, hydrogenolysis of renewable  $\text{C}_6$  carbohydrates is considered as an alternative method for obtaining  $\text{C}_{2-3}$  polyols. The hydrogenolysis of a 10 % glucose solution in 60 % methanol on supported  $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst in a flow reactor was studied at 180 °C, 4.0 MPa  $\text{H}_2$  according to the target reaction  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2 = 2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . It was determined that the use of glucose-methanol solution doubles the propylene glycol productivity to 1.6 mmol/(g<sub>cat</sub> · h) compared to 10 % aqueous solution of glucose due to two orders of magnitude higher solubility of hydrogen in methanol than in water. Also, the use of glucose-methanol-water solution allows to significantly increase the time of stable operation of the catalyst to at least 20 h compared to 8 h for aqueous solution. A two-step procedure for regeneration of the deactivated catalyst by washing it with 60 % methanol at 120 °C followed by  $\text{H}_2$  treatment at 200 °C has been developed.

**Keywords:** propylene glycol, glucose, hydrogenolysis, Cu-containing catalysts, catalyst regeneration.