

УДК 544.472

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Pt/Al₂O₃
И Pt/SiO₂ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ L-СОРБОЗЫ**

*М.В. Родионов, С.К. Смирнов, Д.Ю. Цветков, А.И. Петрова, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Родионов М.В., Смирнов С.К., Цветков Д.Ю.,
Петрова А.И., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., 2026

Аннотация. Проведено систематическое сравнительное исследование каталитической активности платиновых катализаторов, нанесенных на алюмооксидный (Al₂O₃) и кремнеземный (SiO₂) носители, в реакции жидкофазного окисления L-сорбозы молекулярным кислородом. Установлено, что процесс окисления кетозы в присутствии Pt/SiO₂ более эффективен по селективности целевого продукта – 2-кето-L-гулоновой кислоты (в среднем 70 %) по сравнению с Pt/Al₂O₃ (38 %) при температуре 70 °С и времени реакции 3 ч. Конверсия L-сорбозы также выше на 10–15 %. Показана хорошая стабильность Pt/SiO₂ при многократном использовании (до трех циклов), в то время как воспроизводимость Pt/Al₂O₃ после трех циклов снижается почти вдвое. Определена оптимальная температура процесса, при которой достигается наилучшее соотношение между конверсией и селективностью. Сделан вывод о том, что катализатор SiO₂ может быть рекомендован для дальнейших исследований гетерогенно-каталитического способа получения 2-кето-L-гулоновой кислоты.

Ключевые слова: L-сорбоза, окисление, платиновые катализаторы, SiO₂, Al₂O₃, селективность, конверсия, 2-кето-L-гулоновая кислота.

DOI: 10.46573/2658-7459-2026-1-86-93

ВВЕДЕНИЕ

L-сорбоза и 2-кето-L-гулоновая кислота являются промежуточными продуктами при производстве витамина С. Этот многостадийный промышленный процесс, использующий D-глюкозу в качестве исходного материала и включающий различные химические и биотехнологические стадии, был разработан в начале 1930-х годов и с тех пор постоянно совершенствуется [1]. В настоящее время превращение L-сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту требует дополнительных трудоемких и длительных этапов защиты и депротекции. Прямое селективное каталитическое окисление L-сорбозы всего за один этап может значительно упростить процесс и снизить производственные затраты. Эта задача в течение многих лет остается предметом интенсивных исследований [2]. Окисление L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты является ключевой стадией в промышленном синтезе L-аскорбиновой кислоты (витамина С). Эффективность этого процесса напрямую зависит от выбора гетерогенного катализатора, который должен обеспечивать как высокую степень превращения субстрата (конверсию), так и избирательность по целевому продукту (селективность) [3]. Из благородных металлов наиболее часто используется платина благодаря своей способности активировать молекулярный кислород и селективно

окислять вторичные гидроксильные группы сахаридов [4]. Однако каталитические свойства платины в значительной степени зависят от природы носителя, который влияет на дисперсию металлических частиц, их электронное состояние и взаимодействие с реагентами [5]. Гетерогенные платиновые катализаторы показали себя перспективными для окисления L-сорбозы [6] кислородом в водной среде. В литературе сообщалось о селективности по образованию 2-кето-L-гулоновой кислоты около 60 % при 90–95%-й конверсии L-сорбозы, позднее – 63 % при 79%-й конверсии, 67 % при 58%-й конверсии с использованием коммерческого катализатора и около 80 % при 50%-й конверсии на модифицированном катализаторе [7–9]. В то же время отмечалась селективность свыше 95 % на схожих каталитических системах, что вызывает сомнения в сопоставимости результатов. В целом прямое сравнение полученных разными исследователями данных затруднено из-за различий в составе катализаторов, условиях проведения реакции и методах анализа [9–11]. Целью настоящей работы является комплексная сравнительная оценка двух платиновых катализаторов – Pt/Al₂O₃ и Pt/SiO₂ по показателям конверсии и селективности в стандартных, воспроизводимых условиях, приближенных к промышленным. Особое внимание уделено стабильности катализаторов при многократном использовании и достоверности аналитического определения продуктов реакции [12–14].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали L-сорбозу («Sigma-Aldrich», чистота ≥ 99 %), карбонат натрия (NaHCO₃, «Химреактив», ч.д.а.) и дистиллированную воду. Катализаторы Pt/Al₂O₃ (3 % масс.) и Pt/SiO₂ (3 % масс.) были предоставлены лабораторией катализа ТвГТУ. Установка для гетерогенного каталитического окисления показана на рисунке. Реакцию проводили в трехгорлой колбе объемом 100 мл, снабженной обратным холодильником, магнитной мешалкой, барботером для подачи кислорода и отверстием для отбора проб. Колба оснащена термостатированной рубашкой, через которую циркулировала термостатирующая жидкость от внешнего термостата, что обеспечивало точное поддержание заданной температуры реакции.

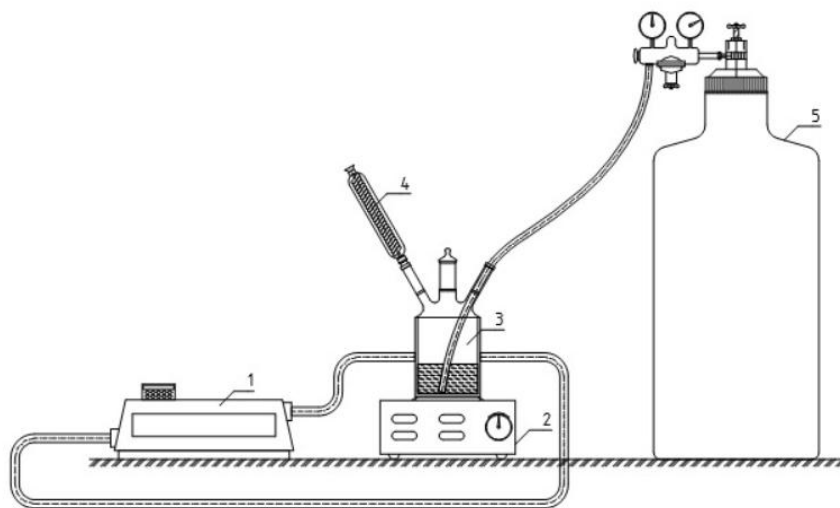


Схема установки для проведения процесса окисления L-сорбозы: 1 – термостат;
2 – магнитная мешалка; 3 – стеклянный реактор; 4 – холодильник;
5 – баллон с кислородом

В колбу загружали 0,50 г L-сорбозы и 18,5 мл воды, после чего вносили 0,15 г катализатора. Затем отдельно растворяли эквимольное количество подщелачивающего агента NaHCO_3 в 6,5 мл из расчета полной нейтрализации образующейся кислоты, при необходимости в ходе реакции pH корректировали внесением раствора NaHCO_3 . Подачу кислорода осуществляли со скоростью 450 мл/мин через штуцер из газового баллона с помощью ротаметра. Реакционная смесь перемешивалась при помощи магнитной мешалки с количеством оборотов 1 000 об/мин. Продолжительность реакции составляла 3 ч, при этом пробы отбирали каждые 30 мин для коррекции pH в случае необходимости, а через 30, 60, 120 и 180 мин совершали забор пробы для последующего анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). По завершении реакции катализатор отделяли центрифугированием при 5 000 об/мин в течение 15 мин. Полученный надосадочный раствор фильтровали и анализировали методом ВЭЖХ. Конверсию (X, %) и селективность (S, %) рассчитывали по формулам:

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

$$S = \frac{C_{\text{прод}}}{C_0 - C} \cdot 100, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация L-сорбозы; C – ее остаточная концентрация; $C_{\text{прод}}$ – концентрация 2-кето-L-гулоновой кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для объективной оценки каталитической эффективности платиновых систем, нанесенных на различные носители, все эксперименты проводились в строго контролируемых идентичных условиях, максимально приближенных к потенциально промышленным. Температура реакции была зафиксирована на уровне 70 °С, что, согласно предварительным исследованиям, представляет собой оптимальное значение между кинетикой основной реакции окисления и термодинамической стабильностью как исходного субстрата (L-сорбозы), так и целевого продукта (2-кето-L-гулоновой кислоты). Время проведения процесса составило 3 ч, что является достаточным для достижения устойчивых значений конверсии без риска глубокого окисления или термического разложения. Значение pH в ходе реакции поддерживалось в диапазоне 7–8 путем внесения рассчитанного количества раствора карбоната натрия, что обеспечивало нейтрализацию образующейся кислоты и предотвращало дезактивацию катализатора в кислой среде. Подача кислорода осуществлялась с постоянной скоростью 20 мл/мин, а интенсивное перемешивание гарантировало равномерное распределение газовой фазы в жидкой среде. Такие условия позволяют провести корректное сравнение двух исследуемых систем – $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3 % масс.) и Pt/SiO_2 (3 % масс.) – по ключевым параметрам: степени превращения субстрата (конверсии) и избирательности по целевому продукту (селективности). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные характеристики катализаторов при 70 °С и 3-часовой реакции

№ опыта	Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %
8	Pt/Al ₂ O ₃	64,3	76,8
15	Pt/Al ₂ O ₃	43,8	32,7
19	Pt/Al ₂ O ₃	45,5	43,5
11	Pt/SiO ₂	60,9	72,7
16	Pt/SiO ₂	62,9	74,1
18	Pt/SiO ₂	60,8	71,9
20	Pt/SiO ₂	54,2	66,2

Как видно из данных таблицы, процесс окисления L-сорбозы в присутствии Pt/SiO₂ проявляет селективность на 25–40 % выше, чем окисление с участием Pt/Al₂O₃ (3 % Pt). Итоговая конверсия процесса каталитического окисления кетозы в присутствии Pt/SiO₂ стабильно выше на 10–15 %. Это свидетельствует о том, что поверхность каталитической системы Pt/SiO₂ содержит преимущественно активные центры, способствующие избирательному окислению первичной гидроксильной группы без разрыва углеродного скелета. Такие показатели можно объяснить различным количеством кислотных центров на поверхности носителя Al₂O₃, которые могут катализировать побочные реакции дегидратации и распада молекулы L-сорбозы, что снижает селективность. Для выявления оптимального температурного режима в табл. 2 приведены результаты серии экспериментов при 60, 70 и 80 °С. Выбор этих значений обусловлен необходимостью найти оптимальное соотношение между селективностью, конверсией и подавлением побочных процессов термического распада.

Таблица 2

Влияние температуры на каталитическое окисление L-сорбозы

Катализатор	Температура, °С	Конверсия, %	Селективность, %
Pt/Al ₂ O ₃	60	33,8	53,0
Pt/Al ₂ O ₃	70	45,0	38,0
Pt/Al ₂ O ₃	80	49,5	100,0
Pt/SiO ₂	60	47,2	49,3
Pt/SiO ₂	70	60,0	71,0
Pt/SiO ₂	80	66,7	53,2

Полученные данные показывают, что в процессе гетерогенного окисления при 60 °С с использованием Pt/SiO₂ каталитическая реакция недостаточно эффективна для превращения субстрата в целевой продукт: конверсия не превышает 48 %, а селективность находится на уровне 49 %. При проведении процесса каталитического окисления при 80 °С наиболее высокая эффективность отмечается в присутствии Pt/Al₂O₃. Несмотря на

формально высокую селективность (100 %), визуально зафиксировано образование темной массы, что свидетельствует о термическом распаде субстрата и делает данные по селективности недостоверными. В случае гетерогенного окисления в присутствии Pt/SiO₂ повышение температуры до 80 °С приводит к росту конверсии до 67 %, однако селективность падает до 53 %, что указывает на развитие побочных реакций – вероятно, дегидратации и фрагментации углеродного скелета. Оптимальные результаты для окислительного процесса достигаются при 70 °С. Особенно можно выделить гетерогенную систему Pt/SiO₂, которая при 70 °С обеспечивает конверсию 60 % и селективность 71 %.

При исследовании стабильности в окислительном процессе гетерогенных катализаторов Pt/SiO₂ и Pt/Al₂O₃ особое внимание уделено стабильности при повторном применении, что имеет ключевое значение для практического использования. Полученные данные показывают принципиальное различие в поведении каталитических систем: активный металл на алюмооксидном носителе после трех циклов изменяется с начальных значений около 77 % примерно до уровня 38 %. Это указывает на значительную деградацию каталитической системы. Напротив, активный металл на кремнеземном носителе сохраняет высокую стабильность даже после трехкратного использования: селективность процесса снижается незначительно – с 72–74 до 66 %. Это различие можно объяснить с учетом природы носителя. Как отмечено в литературе, кислотные поверхности, такие как Pt/Al₂O₃, способствуют побочным реакциям дегидратации сахаридов, которые особенно усиливаются при многократном использовании из-за накопления продуктов разложения и изменения состояния поверхности. Кроме того, возможно частичное вымывание платины из алюмооксидного носителя в ходе реакции, что приводит к потере активных центров и снижению селективности. Наиболее эффективным в процессе окисления является SiO₂-носитель, обладающий нейтральной или слабокислотной поверхностью. В процессе окисления он не катализирует побочные реакции. Более того, гетерогенный катализатор Pt/SiO₂ в ходе окисления обеспечивает высокую устойчивость платиновых частиц к агрегации и вымыванию, что подтверждается стабильностью каталитических характеристик при его повторном использовании. Таким образом, катализатор, участвующий в процессе гетерогенного окисления, а именно Pt/SiO₂, представляет собой более надежную и долговечную каталитическую систему для проведения процесса гетерогенного окисления L-сорбозы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования установлено, что в процессе гетерогенного окисления каталитическая активность катализатора Pt/SiO₂ превосходит эффективность катализатора Pt/Al₂O₃ (3 % Pt) по всем ключевым параметрам: конверсии, селективности и особенно стабильности при многократном использовании. Оптимальные условия проведения реакции (температура 70 °С, время 3 ч, поддержание pH в диапазоне 7–8) обеспечивают для процесса окисления каталитической системы Pt/SiO₂ конверсию L-сорбозы около 61 % и селективность по 2-кето-L-гулоновой кислоте на уровне 71 %. При этом даже после трех циклов использования селективность снижается лишь до 66 %, что свидетельствует о высокой устойчивости гетерогенных катализаторов в реакции окисления L-сорбозы на основе платины. Наиболее значимым результатом работы является установление преимущества использования кремнеземного носителя перед алюмооксидным для платиновых катализаторов в реакции гетерогенного окисления L-сорбозы. Эта система сочетает высокую избирательность по целевому продукту и

долговечность, что делает ее перспективной для дальнейшей оптимизации и потенциального промышленного применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim S., Lee K.Y., Park D.W. Selective oxidation of L-sorbose over Au–Pt/TiO₂ catalysts // *Catalysis Today*. 2018. Vol. 300, pp. 112–119.
2. Deng L., Li J., Fu Y. Advances in catalytic conversion of biomass-derived sugars to value-added chemicals // *Chemical Reviews*. 2021. Vol. 121. No. 20, pp. 12539–12601.
3. Design of Pt–Au bimetallic catalysts for selective oxidation of L-sorbose to 2-keto-L-gulonic acid / R.Guo [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. Vol. 60. No. 28, pp. 10235–10244.
4. Ishikawa T., Yamaguchi T., Mitsudome T. Efficient aerobic oxidation of carbohydrates using supported platinum catalysts under mild conditions // *Chemistry – An Asian Journal*. 2019. Vol. 14. No.12, pp. 2063–2069.
5. Comparative study of Pt/C, Pt/Al₂O₃, and Pt/SiO₂ catalysts for glucose oxidation: The critical role of support hydrophilicity / Y. Zhang [et al.] // *Catalysis Letters*. 2022. Vol. 152. No. 4, pp. 1125–1134.
6. Mallat T., Brönnimann C., Baiker A. Modification of supported Pt catalysts by preadsorbed phosphines: enhanced selectivity in L-sorbose oxidation // *Journal of Catalysis*. 1996. Vol. 161. No. 2, pp. 720–729.
7. Tuning the selectivity of glucose oxidation by modulating the surface electronic structure of Pt nanoparticles / X. Liu [et al.] // *ACS Catalysis*. 2021. Vol. 11. No. 12, pp. 7125–7135.
8. Selective oxidation of glucose over Pt catalysts supported on different oxides: Correlation between activity and support properties / Z. Zhaoet [et al.] // *Catalysis Communications*. 2018. Vol. 112, pp. 1–5.
9. Grünwald E., Prübe U., Vorlop K.-D. Analytical problems in the direct oxidation of L-sorbose // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 401, № 1-2. P. 112–119.
10. Aerobic oxidation of sugars over supported Pt catalysts: Influence of support basicity and reaction medium / K. Wu [et al.] // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2019. Vol. 128. No. 1, pp. 345–360.
11. Silica-supported Pt catalysts with controlled particle size for selective sugar oxidation / Y. Tang [et al.] // *Catalysts*. 2020. Vol. 10. No. 11. Art. 1289.
12. Effect of metal-support interaction on the catalytic performance of Pt/Al₂O₃ in sugar alcohol oxidation / R. Gao [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. 2021. Vol. 11. No. 18, pp. 6321–6330.
13. Pt nanoparticles on mesoporous SiO₂ for efficient and selective oxidation of biomass-derived alcohols / L. Chen [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 306. Art. 110432.
14. Stabilization of Pt nanoparticles on functionalized SiO₂ for selective oxidation of polyols / D. Wang [et al.] // *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 612. Art. 155789.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РОДИОНОВ Михаил Васильевич – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: mischa.rodionov.05@mail.ru

СМИРНОВ Сергей Константинович – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: smirn2204@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

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

ЛАКИНА Наталия 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 технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Родионов М.В., Смирнов С.К., Цветков Д.Ю., Петрова А.И., Лакина Н.В., Долуда В.Ю. Сравнительная оценка каталитической активности Pt/Al_2O_3 и Pt/SiO_2 в реакции окисления L-сорбозы // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2026. № 1 (29). С. 86–93.

COMPARATIVE EVALUATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF Pt/Al_2O_3 AND Pt/SiO_2 IN THE OXIDATION REACTION OF L-SORBOSE

M.V. Rodionov, S.K. Smirnov, D.Yu. Tsvetkov, A.I. Petrova, N.V. Lakina, V.Yu. Doluda
Tver State Technical University (Tver, Russia)

Abstract. A systematic comparative study of the catalytic activity of platinum catalysts supported on alumina (Al_2O_3) and silica (SiO_2) carriers in the liquid-phase oxidation of L-sorbose with molecular oxygen has been conducted. It was found that the Pt/SiO_2 catalyst provides significantly higher selectivity towards the target product, 2-keto-L-gulonic acid (on average 70 %), compared to Pt/Al_2O_3 (38 %) at a temperature of 70 °C and a reaction time of 3 hours. The conversion of L-sorbose on Pt/SiO_2 is also 10–15 % higher. Pt/SiO_2 demonstrated good stability upon multiple reuse (up to three cycles), while the activity of Pt/Al_2O_3 decreases by almost half after three cycles. The optimal process temperature was determined to be 70 °C, at which the best balance between conversion and selectivity is achieved. Thus, Pt/SiO_2 is recommended as the preferred catalyst for further research and potential scale-up.

Keywords: L-sorbose, oxidation, platinum catalysts, SiO_2 , Al_2O_3 , selectivity, conversion, 2-keto-L-gulonic acid.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

RODIONOV Mikhail Vasilyevich – Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: mischa.rodionov.05@mail.ru

SMIRNOV Sergey Konstantinovich – Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: smirn2204@gmail.com

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

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

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

CITATION FOR AN ARTICLE

Rodionov M.V., Smirnov S.K., Tsvetkov D.Yu., Petrova A.I., Lakina N.V., Doluda V.Yu. Evaluation of the Catalytic Activity of Pt/Al₂O₃ and Pt/SiO₂ in the Oxidation Reaction of L-Sorbose // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2026. No. 1 (29), pp. 86–93.

УДК 549.313.2:542.943-92:532.73-3

**КИНЕТИКА ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АНТИМОНИТА
В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

А.Е. Соболев^{1,2}, Н.Ю. Старовойтова¹, В.Ю. Долуда¹

¹Тверской государственный технический университет (г. Тверь),

²Тверской государственный медицинский университет Минздрава России

© Соболев А.Е., Старовойтова Н.Ю.,
Долуда В.Ю., 2026

Аннотация. Установлены зависимости скорости окисления антимонита от концентрации азотной кислоты, температуры, частоты вращения диска и продолжительности взаимодействия. Получены адекватные кинетические модели, позволяющие рассчитать удельную скорость окисления при любой комбинации значений указанных факторов. Выявлено, что процесс окисления протекает в смешанном режиме, близком к кинетическому. По мере накопления на поверхности диска осадков молекулярной серы и Sb₂O₅ процесс переходит в режим внутренней диффузии. Наблюдаемый высокий порядок скорости окисления по концентрации азотной кислоты объяснен автокаталитическим действием продуктов ее восстановления. Полученные кинетические характеристики