

СЕЛЕКТИВНА ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ГЛЮКОЗИ У ФРУКТОЗУ НА $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛІЗАТОРІ

С. І. Левицька, В. В. Брей

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, Київ 03164, Україна; тел.: (044) 594-13-77,
e-mail: s_levytska@ukr.net

Досліджено ізомеризацію 10–30% водних розчинів глюкози на нанесеному $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі в стаціонарному та проточному режимах за температури 90 °С. Встановлено, що $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізатор забезпечує в проточному режимі продуктивність за фруктозою до 0.67 ммоль/г_{кат}/год при 19% конверсії глюкози із селективністю за фруктозою 99–100%.

Ключові слова: фруктоза, ізомеризація глюкози, нанесені оксидні каталізатори.

ВСТУП. Фруктозу, яка майже в 1,5 рази солодша за сахарозу і вдвічі за глюкозу, широко використовують у харчовій промисловості як дієтичний підсолоджувач [1]. Вона також може бути вихідною речовиною для синтезу таких потрібних речовин, як етиллактат [2], метиллактат [3], левулінова кислота [4] та низки інших.

Традиційно фруктозу одержують шляхом ферментативної ізомеризації глюкози [1, 5, 6]. Це багатотоннажний промисловий процес, в якому щорічно використовують 1500 т іммобілізованих ферментів, що забезпечує понад 10 млн т (у перерахунку на суху речовину) продукції глюкозно-фруктозного сиропу [5, 6]. Цим методом за 60 °С одержують суміш із 42 мас.% фруктози, 50 мас.% глюкози та 8 мас.% інших сахаридів [7], що наближається до термодинамічної рівноваги цієї реакції ізомеризації

(константа рівноваги наближається до одиниці за 60 °С).

Однак цей процес вимагає значних витрат через високу вартість та нетривалу активність глюкозоізомерази (half-life 80–150 днів [5]), її чутливість до температури, рН середовища та необхідність використання розчинів глюкози високої чистоти [6, 7]. У цьому контексті актуальним залишається пошук ефективних твердих оксидних каталізаторів для селективної ізомеризації глюкози у фруктозу.

В останні роки було проведено досить багато досліджень з тестування потенційних каталізаторів (твердих кислот Льюїса [7–9] і твердих основ [10–13]) для виробництва фруктози. В процесі ізомеризації водних розчинів глюкози за участі таких каталізаторів вдається досягти виходу фруктози близько 35%, що менше порівняно з

ферментативним процесом. У цьому випадку вихід фруктози обмежений не лише через оборотність реакції ізомеризації, а також через високу реакційну здатність фруктози, яка зазнає наступних перетворень за присутності каталізаторів [7]. Утворення численних побічних продуктів (близько 50 можливих речовин, переважно кислот) зумовлює необхідність додаткового очищення, що потребуватиме додаткових затрат у разі промислового застосування. Тому потрібен насамперед високоселективний оксидний каталізатор.

У наших попередніх роботах було досліджено ізомеризацію водних розчинів глюкози на зразках змішаних оксидів магнію та цирконію (з різними атомними співвідношеннями Mg/Zr) і знайдено, що каталізатор MgO-ZrO_2 забезпечує найвищу селективність за фруктозою у 88 % з її виходом до 30 % у проточному режимі за 90 °C і з виходом 35 % в автоклаві за 120 °C [13]. Проте синтез такого каталізатора шляхом прожарювання гідроксидів, одержаних методом співосадження з розчинів відповідних солей, є більш складним і витратним порівняно із синтезом нанесеного каталізатора через просочення цими розчинами оксидного носія з подальшим його термообробленням.

У цьому повідомленні представлено результати тестування нанесеного каталізатора $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакції ізомеризації глюкози у фруктозу в стаціонарному та проточному режимах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Зразок $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ з мольним співвідношенням $\text{Mg/Zr} = 4$ і вмістом нанесеної фази 20 мас.% синтезували методом просочення гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(ТОВ «Анаір», Україна) сумісним розчином нітратів магнію і цирконію з подальшим термообробленням для формування змішаної оксидної фази. Для цього попередньо просушену (за 250 °C 1 год) фракцію (0,5–2 мм) Al_2O_3 просочували розрахованою кількістю розчину солей ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, після чого висушували за 120 °C і кальцинували за 600 °C 2 год.

Для характеристики синтезованого нанесеного змішаного оксиду (рентгенофазовий аналіз, текстурні параметри, сила (H_c) і сумарна концентрація основних центрів) використовували ті ж самі методики, що й для співосадженого MgO-ZrO_2 [13].

У каталітичних експериментах використовували водні розчини глюкози (ч, Україна) з концентрацією 10, 20 та 30 мас.%. Досліди проводили двома методами: в реакторі періодичної дії з перемішуванням та в проточному режимі з нерухомим шаром каталізатора за температури 90 °C та атмосферного тиску. У першому випадку застосовували термостатовану (гліцерінова баня) скляну круглодонну колбу з перемішуванням (500 г cm^3) за допомогою магнітної мішалки. Після закінчення реакції продукт відділяли від каталізатора фільтруванням через паперовий фільтр. У проточному режимі реакцію проводили в термостатованому скляному реакторі з внутрішнім діаметром 8 мм, 1.0 cm^3 (0.6 г) каталізатора поміщали в ізотермічну зону реактора. Розчин глюкози подавали за допомогою шприцевого дозатора (Orion M361) з об'ємною швидкістю 0.3–2 год^{-1} .

Одержані продукти реакції аналізували методом рідинної хроматографії за допомогою системи Waters HPLC (Waters 1515 Isocratic HPLC Pump, Waters 717 plus Autosamp-

ler), оснащеної детектором Waters 2414 RI (Waters 410 Differential Refractometer) і колонкою Aminex HPX-87H Ion Exclusion (300×7,8 мм). Внутрішня температура детектора і колонки становила 40 °C і 65 °C відповідно. Елюентом був 0,004 М водний розчин H_2SO_4 зі швидкістю потоку 0,55 мл/хв, а загальний час аналізу проби становив 20 хв. Концентрацію продуктів в одержаних зразках визначали за допомогою зовнішніх калібрувальних кривих, створених за допомогою стандартних розчинів із відомими концентраціями. Значення перетворення глюкози (X) і селективності за фруктозою (S) розраховували у масових %. Вихід фруктози розраховували як $Y = S \cdot X$.

Для ідентифікації продуктів реакції використовували також метод ^{13}C ЯМР-спектроскопії (Bruker Avance 400). Для віднесення спостережуваних ліній використо-

ували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp).

У таблиці 1 представлено текстурні параметри, силу та концентрацію основних центрів синтезованого каталізатора. Досліджуваний зразок характеризується досить сильними основними центрами ($H_{\leq +15.0}$) із концентрацією 1.45 ммоль/г (табл.). Порівняно з ним співосаджений $4MgO-ZrO_2$ [13] має більш сильні основні центри ($H_{\leq +17.2}$), але меншу їхню загальну концентрацію (табл. 1). Останнє може бути зумовлено значно меншою площею співосадженого зразка порівняно з нанесеним (табл.1), а зниження сили основних центрів може бути наслідком впливу поверхні носія - $\gamma-Al_2O_3$ (табл. 1).

Табл. 1

Структурні характеристики та основність синтезованих каталізаторів

Table 1.

Structural characteristics and basicity of the synthesized catalysts.

Зразок	$S_{\text{пит (ВЕТ)'}}$ м ² /г	$V_{\text{пор'}}$ см ³ /г	$r_{\text{сер.}}$ нм	$r_{\text{(BJH desorption)'}}$ нм	$H_{\leq} (H_0^*)$	$C_{\text{основ. (кисл*)}}$ центрів, ммоль/г
MgO-ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	195	0.60	6.1	3.9	+15.0	1.5
4MgO-ZrO ₂	94	0.52	11.1	3.3	+17.2	1.3
γ -Al ₂ O ₃	280	0.78	5.9	3.9	+3.3*	1.1*

За даними рентгеноструктурного аналізу досліджуваного каталізатора MgO-ZrO₂, нанесений на γ -Al₂O₃ залишається в аморфному стані (рис.1) На дифрактограмі не фіксуються піки, що притаманні синте-

зованому масивному MgO-ZrO₂, де присутні дві фази: MgO у формі периклазу (піки при $2\theta = 42,9^\circ$ та $62,2^\circ$) і Mg₂Zr₅O₁₂ (піки при $2\theta = 30,6^\circ$; $35,1^\circ$; $50,9^\circ$ та $60,8^\circ$) [13].

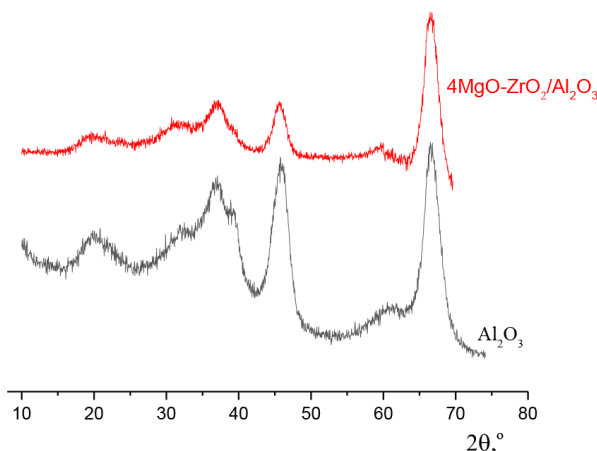


Рис 1. Дифрактограми: 1 – досліджуваного каталізатора $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2 – носія - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 1. Diffraction patterns: 1 – of the studied catalyst $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2 – carrier - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

На першому етапі було досліджено ізомеризацію 10 % розчину глюкози в реакторі періодичної дії. Умови реакції було обрано на підставі попереднього дослідження цього процесу на співсадженому MgO-ZrO_2 -каталізаторі [13]. Було показано, що ізомеризацію глюкози доцільно проводити за 90°C протягом 2 годин, оскільки збільшення часу і температури значною мірою зумовлює утворення побічних продуктів, а вихід фруктози практично не зростає. Подібну тенденцію спостерігаємо для нанесеного $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізатора (табл. 2).

Табл. 2

Тестування $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізатора в реакції ізомеризації глюкози в стаціонарних умовах*

Table 2.

Testing of $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in glucose isomerization reaction under steady-state conditions*.

Тривалість реакції, год	pH продукту	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Вихід фруктози, %
0.5	7.2	18.6	99	18.4
1	7.4	22.1	98	21.7
2	7.5	22.8	97	22.1
3	7.5	23.4	95	22.2

* 10 мл 10 мас.% водного розчину глюкози, 100 мг каталізатора, 90°C , 500 rpm

Наступні експерименти проводили в проточному режимі, який є більш прийнятним для практики. Результати показали, що за подачі 10% розчину глюкози з об'ємною швидкістю $V=1 \text{ год}^{-1}$ досліджуваний каталізатор забезпечує 19 % конверсію

глюкози з практично 100% селективністю за фруктозою. В ^{13}C ЯМР-спектрі (рис. 2, крива 2) та на хроматограмі (рис. 3) цього продукту присутні лише піки глюкози (1 – 9.99 хв) і фруктози (2 – 10.77 хв).

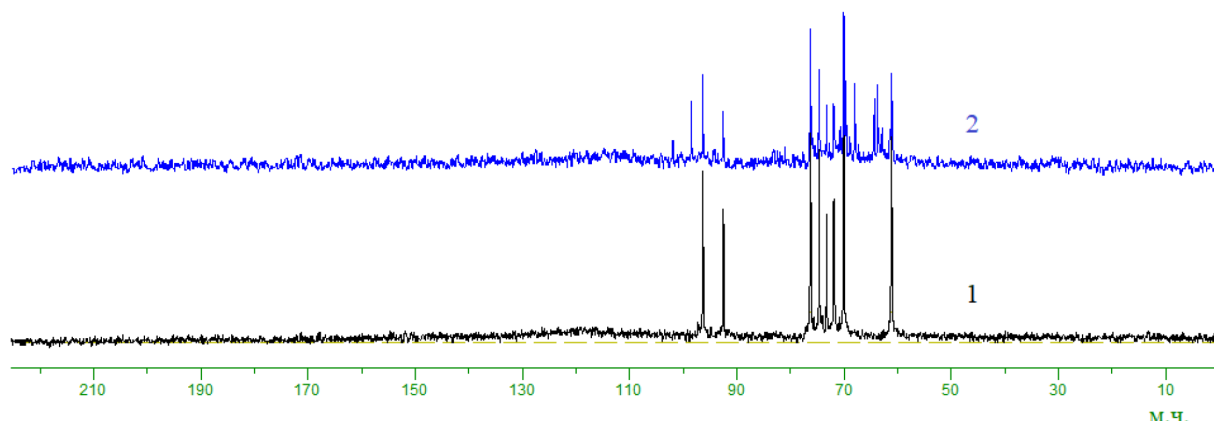


Рис. 2. ^{13}C ЯМР-спектри глюкози (1) та продукту перетворення 10 % розчину глюкози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі (2) в проточному реакторі (90°C , $V = 1 \text{ год}^{-1}$)

Fig. 2. ^{13}C NMR spectra of glucose (1) and the product of the conversion of a 10% glucose solution on a $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst (2) in a flow reactor (90°C , $V = 1 \text{ h}^{-1}$).

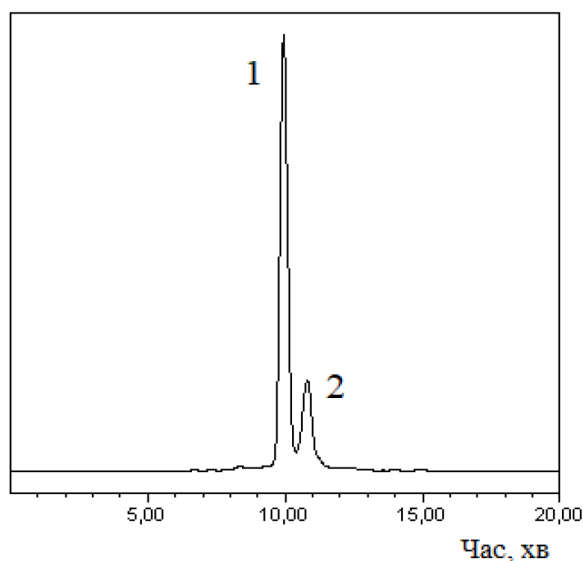


Рис. 3. Хроматограма продукту перетворення 10 % розчину глюкози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в проточному реакторі (90°C , $V = 1 \text{ год}^{-1}$)

Fig. 3. Chromatogram of the product of the conversion of 10% glucose solution to $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in a flow reactor (90°C , $V = 1 \text{ h}^{-1}$).

Результати вивчення впливу концентрації водного розчину глюкози на вихід фруктози представлено в табл. 3. При збільшенні концентрації вихідного розчину глюкози від 10 до 30% конверсія глюкози і вихід фруктози зменшуються з 19% до 16% при

100% селективності за фруктозою. Це дає можливість підвищити продуктивність за фруктозою. Так, при 30% концентрації глюкози за даних умов продуктивність $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатора становить 0.44 ммоль фруктози/г_{кат}/год.

Табл. 3

Утворення фруктози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі в проточному реакторі залежно від концентрації розчину глюкози (90°C , $V = 1 \text{ год}^{-1}$)

Table 3.

Fructose formation on $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in a flow reactor depending on the concentration of glucose solution (90°C , $V = 1 \text{ h}^{-1}$).

Початкова концентрація глюкози, мас. %	Навантаження на катализатор, ммоль $\text{Гл/г}_{\text{кат}}/\text{год}$	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Продуктивність за фруктозою, ммоль $\text{Гл/г}_{\text{кат}}/\text{год}$
10	0.92	19	99–100	0.17
20	1.85	18	99–100	0.33
30	2.78	16	99–100	0.44

Результати дослідження трансформації 30% розчину глюкози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі за різних об'ємних швидкостей подачі реакційної суміші ($2.4\text{--}0.3 \text{ год}^{-1}$) показали, що зі збільшенням часу контакту з 25 до 200 хв конверсія глюкози зростає з 10 до 20% (табл. 4). Однак при цьому змен-

шується селективність за фруктозою, що знижує продуктивність процесу. Тому доцільним є використання об'ємної швидкості подачі розчину глюкози 1 год^{-1} (час контакту 60 хв), що забезпечує максимальний вихід фруктози практично без побічних продуктів.

Табл. 4

Перетворення 30 % водного розчину глюкози на $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ залежно від об'ємної швидкості подачі (90°C)

Table 4.

Conversion of 30% aqueous glucose solution to $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depending on the volumetric feed rate (90°C).

Об'ємна швидкість реакційної суміші, год^{-1}	Час контакту з катализатором, хв	Навантаження на катализатор, ммоль $\text{Гл/г}_{\text{кат}}/\text{год}$	Конверсія глюкози, %	Селективність за фруктозою, %	Продуктивність за фруктозою, ммоль $\text{Гл/г}_{\text{кат}}/\text{год}$
0.3	200	0.83	20	96	0.16
0.5	120	1.39	18	98	0.25
1.0	60	2.78	16	100	0.44
1.5	40	4.17	12	100	0.50
2.4	25	6.67	10	100	0.67

Слід зазначити, що селективність за фруктозою не змінювалися впродовж 30 год роботи зазначеного каталізатора в проточному реакторі, хоча конверсія глюкози поступово знижувалася від 16 до 11 %. При цьому каталізатор набував коричневого кольору, який зникав після прожарювання на повітрі за 600 °C упродовж 2 годин. Після регенерації каталізатор практично повністю відновлював свою активність з конверсією глюкози 16%. На основі цього можна припустити, що зниження активності каталізатора відбувається переважно за рахунок адсорбції побічних продуктів на його поверхні, а не через вимивання іонів магнію, що є відомою проблемою для основних каталізаторів у водному середовищі [10, 12].

ВИСНОВКИ. Досліджено ізомеризацію 10–30% водних розчинів глюкози на нанесеному $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі в стаціонарному та проточному режимах за 90°C та атмосферному тиску. Встановлено, що селективний $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізатор забезпечує в проточному режимі продуктивність за фруктозою до 0.67 ммоль/г_{кат}/год при 19% конверсії глюкози.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Каталітична конверсія вуглеводів у C2-C3 поліоли та естери гідроксикарбонових кислот», державний реєстраційний номер: 0122U000237.

SELECTIVE ISOMERIZATION OF GLUCOSE INTO FRUCTOSE OVER $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYST.

S.I. Levytska, V.V. Brei

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine,

13 General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine;

**e-mail: s_levytska@ukr.net*

Fructose is the sweetest natural sugar that widely used in the food industry as a dietary sweetener. It is also a key starting compound for the synthesis of wide variety biobased value-added intermediates. Isomerisation of glucose into fructose is already a large-scale industrial process performed with about 1500 t of immobilized enzymes producing more than 10 million (dry matter) a glucose – fruc-

tose syrup per year. But this process requires considerable costs therefore the development of fast, cheap and reusable catalyst systems seems essential. Known solid catalysts are still significantly inferior to enzymes in process selectivity, so the search for effective catalysts for glucose isomerization remains relevant. The process of isomerization of 10–30% aqueous glucose solutions over alumina-supported mixed MgO-ZrO_2 oxides in batch and flow mode at 90°C and atmospheric pressure was investigated. The supported mixed oxide $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was synthesized by a simple impregnation method which is important for the development of a simple and cheap catalyst for the target reaction. $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sample with a molar ratio of $\text{Mg/Zr} = 4$ and the deposited oxide phase content of 20 wt.% was synthesized by impregnation of commercial granular aluminum oxide with a compatible solution of magnesium and zirconium nitrates

and subsequent heat treatment at 600 °C for 2 h. It was found that the $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst provides glucose conversion up to 19%, with maximum fructose selectivity up to 100% in the flow mode. The possibility of processing of concentrated (30%) glucose solutions at 90 °C with catalyst productivity of 0.44–0.67 mmol fructose/ $\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ was shown. After 30 h processing $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst has been regenerated by calcination in air for 2 hours at 600 °C without loss of activity and selectivity.

Keywords: fructose, isomerization of glucose, supported oxide catalysts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Yu H., Guo Y., Wu D., Zhan W., Lu G. Immobilization of glucose isomerase onto GAMM support for isomerization of glucose to fructose. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2011. **72**. P. 73–76.
doi:10.1016/j.molcatb.2011.05.006
2. Прудіус С. В., Вислогузова Н. М., Брей В. В Конверсія D-фруктози в етиллактат на SnO_2 -вмісних каталізаторах. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2019. **10**(1). С. 67–74.
doi: 10.15407/hftp10.01.067
3. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over $\text{SnO}_2\text{-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. **29**(1). P. 1–9.
4. Hes N., Mylin A., Prudius S. Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over Superacid $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ catalyst. *Colloids Interfaces* 2022. **6**(1). 4 pp.
https://doi.org/10.3390/colloids6010004
5. Buchholz K., Seibel J., Industrial carbohydrate biotransformations. *Carbohydrate Research*. 2008. **343**. P. 1966–1979.
doi:10.1016/j.carres.2008.02.007
6. DiCosimo R., McAuliffe J., Poulouse A.J., Bohlmann G. Industrial use of immobilized enzymes. *Chemical Society Review*. 2013. **42**. P. 6437–6474.
DOI: 10.1039/c3cs35506c
7. Moliner M., Román-Leshkov Y., Davis M.E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2010. **107**(14). P. 6164–6168.
https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107.
8. Cho H. J., Gould N.S., Vattipalli V., Sabnis S., Chaikittisilp W., Okubo T., Xu B., Fan W. Fabrication of hierarchical Lewis acid Sn-BEA with tunable hydrophobicity for cellulosic sugar isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. **278**. P. 387–396.
https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.046
9. Lu S., Lyu J., Han X., Bai P., Guo X., Effective isomerization of glucose to fructose by Sn-MFI/MCM-41 composites as Lewis acid catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. **116**. P. 272–278.
https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.11.010
10. Delidovich I., Palkovits R. Structure–performance correlations of Mg–Al hydrotalcite catalysts for the isomerization of glucose into fructose *Journal of Catalysis*. 2015. **327**. P. 1–9.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.012
11. Delidovich I. Recent progress in base-catalyzed isomerization of Dglucose into D-fructose. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. **27**. 100414 pp.
https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100414
12. Rabee A. I. M., Le S.D., Nishimura S. MgO-ZrO_2 mixed oxides as effective and reusable base catalysts for glucose isomerization into fructose in aqueous media. *Chem Asian J*. 2020. **15**. P. 294–300.
https://doi.org/10.1002/asia.201901534.
13. Левицька С. І. Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO_2 каталізаторі в проточному режимі. *Каталіз та нафтохімія*. 2017. **26**. P. 46–52.

REFERENCES

1. Yu H., Guo Y., Wu D., Zhan W., Lu G. Immobilization of glucose isomerase onto GAMM support for isomerization of glucose to fructose. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2011. **72**: 73–76.
doi:10.1016/j.molcatb.2011.05.006
2. Prudius S.V., Vyslogusova N.M., Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over SnO₂-containing catalysts. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2019. **10**(1): 67–74. (in Ukrainian).
doi: 10.15407/hftp10.01.067.
3. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO₂-ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021. **29**(1): 1–9.
4. Hes N., Mylin A., Prudius S. Catalytic production of levulinic and formic acids from fructose over Superacid ZrO₂-SiO₂-SnO₂ catalyst. *Colloids Interfaces* 2022. **6**(1): 4.
https://doi.org/10.3390/colloids6010004
5. Buchholz K., Seibel J., Industrial carbohydrate biotransformations. *Carbohydrate Research*. 2008. **343**: 1966–1979.
doi:10.1016/j.carres.2008.02.007
6. DiCosimo R., McAuliffe J., Poulose A.J., Bohlmann G. Industrial use of immobilized enzymes. *Chemical Society Review*. 2013. **42**: 6437–6474.
DOI: 10.1039/c3cs35506c
7. Moliner M., Román-Leshkov Y., Davis M.E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. **107**(14): 6164–6168.
https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107.
8. Cho H. J., Gould N.S., Vattipalli V., Sabnis S., Chaikittisilp W., Okubo T., Xu B., Fan W. Fabrication of hierarchical Lewis acid Sn-BEA with tunable hydrophobicity for cellulosic sugar isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. **278**: 387–396.
https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.046
9. Lu S., Lyu J., Han X., Bai P., Guo X., Effective isomerization of glucose to fructose by Sn-MFI/MCM-41 composites as Lewis acid catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020. **116**: 272–278.
https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.11.010
10. Delidovich I., Palkovits R. Structure–performance correlations of Mg–Al hydrotalcite catalysts for the isomerization of glucose into fructose *Journal of Catalysis*. 2015. **327**: 1–9.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.012
11. Delidovich I. Recent progress in base-catalyzed isomerization of D-glucose into D-fructose. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. **27**: 100414.
https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100414
12. Rabee A. I. M, Le S.D, Nishimura S. MgO-ZrO₂ mixed oxides as effective and reusable base catalysts for glucose isomerization into fructose in aqueous media. *Chem Asian J*. 2020. **15**: 294–300.
https://doi.org/10.1002/asia.201901534.
13. Levytska S. I. Investigation of glucose isomerization into fructose on MgO-ZrO₂ catalyst in flow mode. *Catalysis and Petrochemistry*. 2017. **26**: 46–52. (in Ukrainian).

Стаття надійшла 14.05.2024.