ІНСТИТУТ СОРБЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ ЕНДОЕКОЛОГІЇ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГЕС НАТАЛІЯ ЛЕОНІДІВНА

УДК 544.47+665.64.097.3

ДИСЕРТАЦІЯ

КОНВЕРСІЯ ФРУКТОЗИ ДО АЛКІЛЛАКТАТІВ ТА ЛЕВУЛІНОВОЇ КИСЛОТИ НА SnO_2-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

102 – Хімія (Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ *Н.Л. Гес*

Науковий керівни: кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Прудіус Світлана Володимирівна

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Гес Н.Л. Конверсія фруктози до алкіллактатів та левулінової кислоти на SnO_2-вмісних каталізаторах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія (Природничі науки). Спеціалізація Фізична хімія. – Інситут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена розробці ефективних каталізаторів для перетворення фруктози в алкіллактати та левулінову кислоту. Запропоновано спосіб одержання SnO_2-вмісних оксидів як каталізаторів для синтезу алкіллактатів з фруктози – поновлювальної сировини, простим методом просочення гранульованого γ-Al_2O_3. Зразки SnO_2/Al_2O_3 з різним вмістом діоксиду олова додатково було доповано такими оксидами металів як, ZnO, MgO, CoO, NiO, MoO_3. Наведено структурні та текстурні характеристики зразків, які одержані методами рентгено-фазового аналізу та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. За допомогою УФ спектроскопії дифузного відбиття було виявлено, що на поверхні зразків з вмістом SnO_2 10-20 мас.% та зразків, додатково допованих 5 мас.% ZnO, знаходяться ізольовані тетраедрично координовані іони $^{IV}Sn^{4+}$. Встановлено, що додавання 5 мас.% ZnO до SnO_2/Al_2O_3 оксидів дозволяє отримувати зразки із одночасно наявними як слабкими кислотними (H_0 = +3.3) так і слабкими основними (H_- = +7.2) центрами.

В дисертаційній роботі досліджено використання синтезованих SnO_2-вмісних оксидів як каталізаторів одержання алкіллактатів з концентрованих спиртових розчинів фруктози. Показано, що розроблені $20SnO_2/Al_2O_3$ та $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ каталізатори здатні продукувати етиллактат з високим 50% виходом з концентрованих 13% розчинів фруктози у 98% етанолі при температурі 160 °C за 3 години в стаціонарному режимі, що може становити практичний інтерес.

В роботі детально досліджено перетворення метанольного розчину фруктози до метиллактату в проточному режимі, який є більш придатним для промисловості. Як реакційну суміш використовували 1.6-9.5 мас.% розчини

фруктози в 80% водному розчині метанолу. Встановлено, що додавання до початкового розчину фруктози в метанолі 0.03 мас.% карбонату калію приводить до збільшення селективності за метиллактатом на 15% при 100% конверсії фруктози. При цьому продуктивність каталізатора становить 2.0 ммоль $C_4H_8O_3$/мл$_{кат}$/год. Слід відмітити, що в результаті конверсії *D*-фруктози на SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі можна одержати рацемічну суміш L- та D-метиллактатів. Встановлено, що SnO_2/Al_2O_3 каталізатор стабільно працює протягом 6 год при збереженні конверсія фруктози на рівні 100% та селективності за метиллактатом у 60%. Після регенерації каталізатор повністю відновлював свою активність. З метою уникнення додавання солей лужних металів, як каталізатор запропоновано використовувати SnO_2/Al_2O_3 оксид, допований іонами цинку. Знайдено оптимальні умови проведення реакції, а саме використання 4.8% розчину фруктози у 80% метанолі, температура реакції 180 °С, тиск 3.0 МПа при навантаженні на $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ каталізатор у 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год при часі контакту 11 хв, які дозволяють одержати метиллактат з високим виходом у 70% при 100% конверсії фруктози. Для підтвердження припущення, що саме іони $^{IV}Sn^{4+}$, як L-центри, забезпечують перетворення дигідроксиацетону до алкіллактатів було досліджено реакцію перетворення метанольного розчину дигідроксиацетону до метиллактату в проточному режимі. Знайдено, що $5SnO_2/Al_2O_3$ каталізатор забезпечує повну конверсію дигідроксиацетону з виходом метиллактату у 80% при температурі 150 °С та тиску 1 МПа.

На основі проведених досліджень запропоновано схему перетворення фруктози до алкіллактатів, за якою першу стадію альдольної деконденсації фруктози до дигідроксиацетону та гліцеральдегіду каталізують кислотні $^{IV}Sn^{4+}$ L-центри. Надалі ці ж $^{IV}Sn^{4+}$ L-центри ініціюють останню стадію перетворення фруктози – ізомеризацію геміацеталю піровиноградного альдегіду до алкіллактату.

В дисертаційній роботі запропоновано використовувати золь-гель метод для синтезу висококислотних потрійних $ZrO_2–SiO_2–SnO_2$ оксидів з різним

атомним співвідношенням Zr:Si:Sn. Визначено концентраційне поле утворення суперкислотних ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксидів з $H_0 \leq -12.44$, що обмежується граничним вмістом катіонів $10 \leq Zr^{4+} \leq 35$, $50 \leq Si^{4+} \leq 53$, $5 \leq Sn^{4+} \leq 40$%(ат.) з вузьким шлейфом вздовж співвідношення Si/Zr ≈ 2÷4 в бік збільшення вмісту Sn^{4+} до 40%(ат.). Найвища сила кислотних центрів ($H_0 = -14.52$) для цих потрійних оксидів спостерігається в області $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$, $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$%(ат.). Методом титриметрії визначено розподіл кислотних центрів за їх силою, згідно якого на поверхні синтезованого ZrO_2-SiO_2-SnO_2 зразка (атомне співвідношення Zr:Si:Sn = 29:60:11) знаходиться 10% суперкислотних центрів ($-12.14 \geq H_0 \geq -14.52$) та 40% сильно кислотних центрів в інтервалі $-8.2 \geq H_0 \geq -12.14$ при загальній кислотності у 1.5 ммоль/г. З електронних спектрів дифузного відбиття зразків ZrO_2–SiO_2–SnO_2 розраховано граничну ширину забороненої зони у 3.8÷4.0 еВ, що є критерієм для синтезу суперкислотного ZrO_2-SiO_2-SnO оксиду. Відповідно до ^{119}Sn та ^{29}Si ЯМР спектрів ZrO_2–SiO_2–SnO_2 спостерігається частковий зсув електронної густини з атомів цирконію на атоми кремнію та олова, що обумовлює утворення суперкислотних L-центрів ($H_0 = -14.52$). Це підтверджено також результатами рентгено-фотоелектронної спектроскопії, за якими високоенергетичні зсуви Zr *3d* свідчать про зміщення електронної густини з атомів цирконію на атоми кремнію, чому сприяє знаходження в координаційній сфері $^{VIII}Zr^{4+}$ тетраедрично координованих $^{IV}Sn^{4+}$ іонів. Аналіз даних рентгено-фотоелектронної спектроскопії дав можливість припустити, що сильні L-центри з $H_0 = -11.35$ для висококислотних ZrO_2–SiO_2–SnO_2 зразків можуть утворювати ізольовані тетраедрічно координовані іони $^{IV}Sn^{4+}$. Запропоновано моделі суперкислотних та висококислотних L-центрів, що включають координаційно-ненасичені іони цирконію та тетраедрично координовані іони олова відповідно.

Показано, що суперкислотний потрійний ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксид (атомне співвідношення Zr:Si:Sn = 20:60:20) здатен протонувати молекули оцтового ангідриду з утворенням катіонів ацилію в реакції ацилювання толуолу в присутності оцтового ангідриду. Проведені експериментальні дослідження

показують, що цей синтезований оксид ефективно каталізує реакцію ацилювання толуолу оцтовим ангідридом в проточному реакторі при температурі 150 °C з 45% конверсію ангідриду при практично 100% селективності за 4-метилацетофеноном. Припускається, що вища активність ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксиду, порівняно з цеолітами в цій реакції пов’язана з наявністю суперкислотних центрів, а також більш розвиненою питомою поверхнею та більшим розміром пор.

Суперкислотний ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксид (атомне співвідношення Zr:Si:Sn = 29:60:11) протестовано як каталізатор конверсії концентрованого водного розчину фруктози до левулінової та мурашиної кислот в стаціонарному режимі за температури 160–190 °C та атмосферного тиску протягом 1-5 годин. Встановлено, що цей суперкислотний каталізатор забезпечує 100% конверсію 20% водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот до 80% та 90% від теоретичного відповідно, за оптимальних умов: температура 180 °C, 3.5 години. Запропоновано оптимальне вагове співвідношення фруктоза:каталізатор = 20:1, що є у 20 разів менше за відомі співвідношення для каталізаторів на основі сульфосмол в процесі одержання левулінової кислоти.

Ключові слова: фруктоза, етиллактат, метиллактат, SnO_2-вмісні каталізатори, левулінова кислота, суперкислотний каталізатор

ABSTRACT

Hes N.L. Conversion of fructose to alkyl lactates and levulinic acid on SnO_2-containing catalysts. – Qualification scientific work as a manuscript right.

The thesis for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 Chemistry. Specialization: Physical Chemistry. – Institute of Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2023.

The thesis is devoted to the development of efficient catalysts for the transformation of fructose into alkyl lactates and levulinic acid. A method for obtaining SnO_2-containing oxides as catalysts for the synthesis of alkyl lactates from fructose – a renewable feedstock, was proposed using a simple method of impregnating granulated γ-Al_2O_3. SnO_2/Al_2O_3 samples with varying tin dioxide content were additionally doped with metal oxides such as ZnO, MgO, CoO, NiO, MoO_3. Structural and textural characteristics of the samples obtained by X-ray phase analysis and low-temperature nitrogen adsorption-desorption methods are provided. UV-*Vis* diffuse reflectance spectra revealed that on the surfaces of samples with 10-20 wt.% SnO_2 and samples additionally doped with 5 wt.% ZnO, isolated tetrahedrally coordinated $^{IV}Sn^{4+}$ ions are present. It was established that the addition of 5 wt.% ZnO to SnO_2/Al_2O_3 oxides allows obtaining samples with both weak acidic (H_0 = +3.3) and weak basic (H_- = +7.2) sites simultaneously.

The use of synthesized SnO_2-containing oxides as catalysts for obtaining alkyl lactates from concentrated alcoholic solutions of fructose was investigated. It was demonstrated that the developed $20SnO_2/Al_2O_3$ and $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ catalysts are capable of producing ethyl lactate with a high 50% yield from concentrated 13% fructose solutions in 98% ethanol at a temperature of 160 °C for 3 hours under stationary conditions, which may be of practical interest.

The work extensively investigates the transformation of a methanol solution of fructose into methyl lactate in a flow regime, which is more suitable for industrial applications. Reaction mixtures consisting of 1.6-9.5 wt.% fructose solutions in an 80% aqueous methanol solution were used. It was established that the addition of 0.03 wt.%

potassium carbonate to the initial fructose solution in methanol leads to a 15% increase in selectivity towards methyl lactate with 100% fructose conversion. The catalyst productivity under these conditions is 2.0 mmol $C_4H_8O_3/ml_{cat}/h$. It should be noted that the conversion of D-fructose on the SnO_2/Al_2O_3 catalyst can result in a racemic mixture of L- and D-methyl lactates. The SnO_2/Al_2O_3 catalyst was found to operate stably for 6 hours while keeping fructose conversion at 100% and methyl lactate selectivity at 60%. After regeneration, the catalyst completely restored its activity. To avoid the addition of alkali metal salts, the catalyst proposed for use is SnO_2/Al_2O_3 oxide doped with zinc ions. Optimal reaction conditions were identified, including the use of a 4.8% fructose solution in 80% methanol, a reaction temperature of 180 °C, a pressure of 3.0 MPa, and a loading of $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ catalyst at 1.5 mmol $C_6H_{12}O_6/ml_{cat}/h$ with a contact time of 11 minutes. These conditions allow obtaining methyl lactate with a high yield of 70% at 100% fructose conversion.

To confirm the hypothesis that $^{IV}Sn^{4+}$ ions, as L-sites, facilitate the conversion of dihydroxyacetone to alkyl lactates, the reaction of transforming a methanol solution of dihydroxyacetone into methyl lactate in a flow regime was investigated. It was found that the $5SnO_2/Al_2O_3$ catalyst ensures complete conversion of dihydroxyacetone with an 80% yield of methyl lactate at a temperature of 150 °C and a pressure of 1 MPa.

Based on the presented results, a scheme for the transformation of fructose into alkyl lactates is proposed. According to this scheme, the first stage involves the aldol decondensation of fructose into dihydroxyacetone and glyceraldehyde, catalyzed by acid $^{IV}Sn^{4+}$ L-sites. Subsequently, the same $^{IV}Sn^{4+}$ L-sites initiate the final stage of fructose transformation — isomerization of hemiacetal of pyruvic aldehyde into alkyl lactate.

A sol-gel method for the synthesis of highly acidic ternary $ZrO_2–SiO_2–SnO_2$ oxides with varying atomic ratios of Zr:Si:Sn is proposed. The concentration region for the formation of superacid $ZrO_2–SiO_2–SnO_2$ oxides with $H_0 \leq -12.44$ is determined, which is limited by the cations $10 \leq Zr^{4+} \leq 35$, $50 \leq Si^{4+} \leq 53$, $5 \leq Sn^{4+} \leq 40\%$ (at.), with a narrow plume along the Si/Zr ratio ≈ 2÷4 in the direction of an increase in Sn^{4+} content up to 40% (at.). The highest acid strength ($H_0 = -14.52$) for these ternary

oxides is observed in the region of $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$, $11 \leq Sn^{4+} \leq 20\%$ (at.). By titrimetric method the concentration-strength acid site distribution is determined, revealing that the synthesized ZrO_2-SiO_2-SnO_2 sample (atomic ratio Zr:Si:Sn = 29:60:11) contains 10% superacid sites ($-12.14 \geq H_0 \geq -14.52$) and 40% strongly acid sites in the range $-8.2 \geq H_0 \geq -12.14$, with a total acidity of 1.5 mmol/g.

Diffuse reflectance spectra of ZrO_2-SiO_2-SnO_2 samples are used to calculate the energy band gap. It was established that band gap in the range of 3.8÷4.0 eV is a criterion for the synthesis of superacid ZrO_2-SiO_2-SnO_2 oxides. ^{119}Sn and ^{29}Si NMR spectra indicate a partial shift of electronic density from zirconium atoms to silicon and tin atoms, leading to the formation of superacid L-sites ($H_0 = -14.52$). This is also confirmed by the results of X-ray photoelectron spectroscopy, according to which high-energy Zr *3d* shifts indicate an offset in electronic density from zirconium to silicon atoms. The presence of tetrahedrally coordinated $^{IV}Sn^{4+}$ ions in the coordination sphere of $^{VIII}Zr^{4+}$ contributes to this phenomenon. Analysis of X-ray photoelectron spectroscopy data allows us to suggest that strong L-sites with $H_0 = -11.35$ in high-acid ZrO_2-SiO_2-SnO_2 samples may form isolated tetrahedrally coordinated $^{IV}Sn^{4+}$ ions. Models for superacid and high-acid L-sites are proposed, incorporating coordinatively unsaturated zirconium ions and tetrahedrally coordinated tin ions, respectively.

It is demonstrated that the superacid ternary ZrO_2-SiO_2-SnO_2 oxide (atomic ratio Zr:Si:Sn = 20:60:20) is capable of protonating acetic anhydride molecules, forming acylium cations in the toluene acylation reaction in the presence of acetic anhydride. Experimental investigations indicate that the synthesized oxide efficiently catalyzes the toluene acylation reaction with acetic anhydride in a continuous-flow reactor at 150 °C, achieving a 45% conversion of the anhydride with practically 100% selectivity towards 4-methylacetophenone. It is suggested that the higher activity of the ZrO_2-SiO_2-SnO_2 oxide, compared to zeolites in this reaction, is associated with the presence of superacidic sites, as well as a more developed specific surface area and larger pore size.

The superacid ZrO_2-SiO_2-SnO_2 oxide (atomic ratio Zr:Si:Sn = 29:60:11) has been tested as a catalyst for the conversion of concentrated aqueous fructose solution into levulinic and formic acids under stationary conditions at temperatures ranging

from 160 to 190 °C and atmospheric pressure for 1-5 hours. It was found that this superacid catalyst provides 100% conversion of a 20% aqueous fructose solution with the yield of levulinic and formic acids reaching 80% and 90% of the theoretical, respectively, under optimal conditions: temperature of 180 °C for 3.5 hours.

The optimal weight ratio of fructose:catalyst = 20:1 is proposed, which is 20 times less than the known ratios for catalysts based on sulfonated resins in the levulinic acid production process.

Keywords: fructose, ethyl lactate, methyl lactate, SnO_2-containing catalysts, levulinic acid, superacid catalyst.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Prudius S.V., **Hes N.L.**, Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported SnO_2–ZnO/Al_2O_3 catalyst // Colloids Interfaces. –2019. – V. 3 (16). – P. 1-8. https://doi.org/10.3390/colloids3010016. (Web of Science). *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів).* **(Q2).**
2. Прудіус С.В., **Гес Н.Л.**, Трачевський В.В., Брей В.В. Синтез та дослідження нового суперкислотного ZrO_2–SiO_2–SnO_2 оксиду // Доповіді НАН України. – 2019. – 11. – С. 73-80. 10.15407/dopovidi2019.11.073 (*Особистий внесок здобувача: синтез потрійних висококислотних ZrO_2–SiO_2–SnO_2 каталізаторів, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті).*
3. Прудіус С.В., **Гес Н.Л.,** Милін А.М., Брей В.В. Конверсія фруктози в метиллактат на SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі в проточному режимі // Каталіз та нафтохімія. – 2020. –. 30. – С. 43-47. https://doi.org/10.15407/kataliz2020.30.043 (*Особистий внесок здобувача: синтез SnO_2/Al_2O_3 каталізатора, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті).*
4. Prudius S.V., **Hes N.L.**, Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO_2-ZnO/Al_2O_3 catalyst // Journal of Chemistry and Technologies. – 2021. – V. 29(1). – P. 1-9. (Scopus, Web of Science). https://doi.org/10.15421/082107. (*Особистий внесок здобувача: синтез $xSnO_2$-$yMeO/Al_2O_3$ каталізаторів, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті).* **(Q4).**
5. Prudius S.V, **Hes N.L.**, Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Y, Brei V.V. Superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 mixed oxide: synthesis and study // Chemistry & Chemical Technology. – 2021. – V. 15(3). – P. 336–342. (Scopus). https://doi.org/10.23939/chcht15.03.336. *Особистий внесок здобувача: синтез*

потрійних висококислотних ZrO_2–SiO_2–SnO_2 каталізаторів, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті). **(Q3).**

6. **Hes N.L.,** Prudius S.V., Mylin A.M. Catalytic Production of Levulinic and Formic Acids from Fructose over Superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 // Colloids Interfaces. – 2022. – V. 6 (1). – P. 1-9. (Scopus, Web of Science). https://doi.org/10.3390/colloids3010016 *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті)*. **(Q2).**
7. Prudius S.V., **Hes N.L**., Inshyna O.I., Khyzhun O.Y. Synthesis and investigation of ZrO_2–SiO_2 oxide alloyed with Sn(IV) ions. Materials Science. – 2022. –V.58(1). – P. 80-88. (Scopus, Web of Science). https://doi.org/10.1007/s11003-022-00634-6. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, участь у обговоренні результатів та написанні статті)*. **(Q2).**

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over SnO_2/Al_2O_3 catalyst synthesized by different methods / **Hes N.L.,** Prudius S.V., Mylin A.M., Sidorchuk V.V. Brei V.V. // Chemistry, physics and technology of surface. 15-17 May 2019. Kyiv. P. 84 *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*
2. Synthesis and study of superacid ZrO_2 – SiO_2 – SnO_2 mixedoxide/ Prudius S.V., **Hes N.L.,** Brei V.V. // Збірка тез доповідей XVII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2019». 2019. Львів. С. Ф9. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*
3. Конверсія D-фруктози в метиллактат на SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі / **Гес Н.Л**., Милін А.М // XXI Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». 2020. Одеса. С. 23. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

4. Conversion of D-fructose into methyl lactate over MeO-SnO_2/Al_2O_3 catalyst / **Hes N.L.**, Prudius S.V., Mylin A.M.// Chemistry, physics and technology of surface. 21-22 October 2020. Kyiv. P. 78. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*
5. Synthesis and study of superacid ZrO_2 – SiO_2 – SnO_2 catalyst / Prudius S., **Hes N.**, Brei V. // I International research and practice conference «Nanoobjects&Nanostructuring» – 20-23 September 2020. Lviv. P. 64. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*
6. Одержання левулінової кислоти на суперкислотному ZrO_2-SiO_2-SnO_2 каталізаторі./ **Гес Н.Л.,** Прудіус С.В.//зб. матеріалів доп. учасн. XXXVI Наук. конф. Київ: Інтерсервіс, 2021. С. 144-146. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*
7. Одержання левулінової кислоти на суперкислотному змішаному ZrO_2–SiO_2–SnO_2 каталізаторі / **Гес Н.Л.**, Милін А.М. // V Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2021). 23-25 березня 2021.Вінниця. С. 94. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*
8. Конверсія D-фруктози в метиллактат на SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі в системі метанол-розчинник / **Гес Н.Л.,** Прудіус С.В., Милін А.М. //Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали / за загальною ред. А.І. Вовка. Київ: Інтерсервіс, 2022. С. 253–255. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез, усна доповідь.*
9. Conversion of carbohydrates on solid catalysts into chemical compounds used in the production of biopolymers / A.M. Mylin, O.I. Inshyna, **N.L. Hes**. // Chemistry, physics and technology of surface. 19-20 October 2022. Kyiv.

Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.

10. Конверсія дигідроксиацетону до метиллактату на оловмісному каталізаторі / **Гес Н.Л.**, Прудіус С.В., Милін А.М. // VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». 19 квітня.2023. Житомир. С.123. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*
11. Синтез та фізико-хімічні дослідження змішаних $MeO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ оксидів / Прудіус Я., **Гес Н**. // Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського. 26-29 вересня.2023. Київ. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*
12. Development of acid and bifunctional mixed oxides as effective catalysts for the transformation of renewable raw materials / S.V. Prudius, **N.L. Hes**, O.I. Inshina, V.V. Brei. // Міжнародна конференція «Сучасні проблеми каталізу» (СРС-2023). 25-29 вересня 2023. С. 77. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*
13. The conversion of fructose to alkyl lactates and levulinic acid on SnO_2-containing catalysts / **N.L. Hes**, S.V. Prudius, A.M. Mylin, V.V. Brei. // Міжнародна конференція «Сучасні проблеми каталізу» (СРС-2023). 25-29 вересня 2023. С. 99. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез, усна доповідь.*

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень 17
ВСТУП 19
Розділ 1 25
1.1. Вуглеводні, як сировина для одержання корисних хімічних речовин. 25
1.2 Фізичні та хімічні властивості фруктози. 26
1.2.1. Фізичні властивості фруктози. 26
1.2.2. Хімічні властивості фруктози. 28
1.3. Альдольна деконденсація фруктози до алкіллактатів. 30
1.3.1. Етиллактат, синтез та застосування. 30
1.3.2. Метиллактат, синтез та фізико-хімічні властивості. 33
1.4. Левулінова кислота, шляхи одержання та використання. 37
1.5. Кислотні каталізатори для перетворення фруктози. 40
1.5.1. Гетерогенні каталізатори для синтезу алкіллактатів. 43
1.5.2.Каталізатори для одержання левулінової кислоти з моноцукрів. 44
Розділ 2 48
Характеристики вихідних речовин, методики синтезу та методи дослідження синтезованих зразків 48
2.1. Вихідні речовини 48
2.2. Методики синтезу металоксидних каталізаторів 49
2.2.1. Синтез каталізаторів для конверсії фруктози до алкіллактатів 49
2.2.1.1. Синтез $x SnO_2$-Al_2O_3 зразків методом співосадження 49
2.2.1.2. Синтез $x SnO_2$/MeO зразків методом просочування різних носіїв. 49
2.2.1.3. Синтез yMeO-$x SnO_2$/Al_2O_3 зразків методом просочування γ-Al_2O_3. 50
2.2.2. Синтез каталізаторів для конверсії фруктози до левулінової та мурашиної кислот золь-гель методом. 50
2.3. Дослідження зразків каталізаторів фізико-хімічними методами 51
2.3.1. Термічний аналіз 51
2.3.2. Рентгенофазовий аналіз 52
2.3.3. Адсорбційні характеристики 53
2.3.4. Електронна мікроскопія 55

2.3.5. УФ-спектроскопія 56
2.3.6. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія 57
2.3.7. ЯМР-спектроскопія 58
2.3.8. Газова хроматографія 59
2.3.9.Рідинна хроматографія 60
2.3.10. Вимірювання параметрів кислотності та основності синтезованих зразків 61
2.4. Методика каталітичного експерименту. 63
2.4.1. Конверсія фруктози до алкіллактатів в стаціонарному режимі. 63
2.4.1.1. Конверсія фруктози до етиллактату в стаціонарному режимі. 63
2.4.1.2. Конверсія фруктози до метиллактату в стаціонарному режимі. 63
2.4.1.3. Конверсія фруктози до метиллактату в проточному режимі 64
2.4.2. Конверсія фруктози до левулінової та мурашиної кислот в стаціонарному режимі. 65
2.4.3. Аналіз продуктів каталітичних реакцій 66
Розділ 3 68
Альдольна деконденсація фруктози до алкіллактатів 68
3.1. Розробка методів синтезу змішаних оксидів як каталізаторів конверсії фруктози 68
3.2. Каталітична конверсія фруктози до етиллактату на *x*SnO_2/MeO та *x*MeO-*y*SnO_2/Al_2O_3 каталізаторах 79
3.3. Каталітична конверсія фруктози до метиллактату на *x*MeO-*y*SnO_2/Al_2O_3 каталізаторах 87
3.4. Каталітична конверсія дигідроксиацетону до метиллактату на *x*SnO_2/Al_2O_3 каталізаторах 99
Розділ 4 106
Кислотний гідроліз фруктози до левулінової та мурашиної кислот. 106
4.1. Дослідження фізико-хімічних властивостей потрійного кислотного ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксиду, який синтезовано золь-гель методом 107
4.2. Дослідження каталітичних властивостей суперкислотного ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду 124
4.2.1. Активність суперкислотного ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду в реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом 124

4.2.2. Конверсія фруктози до левулінової та мурашиної кислот на суперкислотному ZrO_2-SiO_2-SnO_2 каталізаторі 128
ВИСНОВКИ 138
Список використаних джерел 141
Додаток А 161

Перелік умовних позначень

(в алфавітному порядку)

АЛ – алкіллактат

Ац – ацеталь піровиноградного альдегіду

5-ГМФ – 5-гідроксиметилфурфурол

ВЕРХ-високоефективна рідинна хроматографія

ГХ-газова хроматографія

ДТА – диференціальний термічний аналіз

ДТГ – диференціальна термогравіметрія

ЕЛ – етиллактат

ІП – інші продукти

ЛК – левулінова кислота

МК – мурашина кислота

МЛ – метиллактат

ОА - ацетангідрид

ПАД – диметиловий естер піровиноградного альдегіду

РХ-рідинна хроматографія

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТГА – термогравіметричний аналіз

ТЕОС – тетраетоксисилан

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

Dпор – діаметр пор

H_0 – сила кислотних центрів

L – навантаження на каталізатор

LHSV – об’ємна швидкість рідини

S – селективність утворення продукту

Sпит – питома поверхня

τ – час контакту

UV-*Vis* – ультрафіолетова-видима спектроскопія

$V_{пор}$ – об’єм пор

X – конверсія реагенту

XRD – рентгенофазовий аналіз

Y – вихід продукту реакції

ВСТУП

Актуальність теми. В останні десятиліття вуглеводи, зокрема цукри, вважаються відновлювальним джерелом цінної сировини для сталого розвитку хімічної промисловості. Одними з основних продуктів каталітичної конверсії вуглеводів є такі ”базові” хімікати, як молочна кислоти та її естери та левулінова кислота. Надалі алкіллактати можуть використовувати як вихідну сировину для одержання мономерного лактиду та етилакрилату та як екологічно сприятливі розчинники. Левулінова кислота є прекурсором для виробництва амінолевулінової кислоти, біорозкладаного гербіциду, який використовується в Південній Азії, та як прекурсор для фармацевтичних препаратів. Наразі в промисловості алкіллактати та левулінову кислоту одержують в присутності мінеральних кислот як каталізаторів, які є екологічно небезпечними. Розробка найбільш перспективних процесів конверсії моноцукрів до алкіллактатів пов’язана з застосуванням гетерогенних кислотно-основних каталізаторів, на яких реакція деконденсації моноцукрів супроводжується подальшим перетворенням більш реакційно здатного гліцеринового альдегіду до аліллактатів. Актуальним також є пошук нових сильнокислотних змішаних оксидів, які здатні каталізувати каскад реакцій дегідратації-регідратації фруктози з одержанням левулінової кислоти. Таким чином, в залежності від кислотних характеристик каталізатора і умов проведення процесу, перетворення моноцукрів може бути спрямоване на селективне одержання цільового продукту.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано згідно з тематичними планами науково-дослідних робіт Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України в рамках бюджетної програми 39НТ-2017 «Каталітична конверсія моноцукрів у хімічні продукти широкого застосування» (№ Держреєстрації 0117U002158) та 46НТ-2022 «Каталітична конверсія вуглеводів у С2-С3 поліоли та естери гідроксикарбонових кислот» (№ Держреєстрації 0122U000237).

Мета і завдання роботи. Розробка стабільних селективних каталізаторів на основі змішаних SnO_2-вмісних оксидів для процесу конверсії фруктози до етил- та метиллактатів та левулінової кислоти та пошук оптимальних умов цих реакцій.

Для досягнення мети вирішувались наступні **задачі**:

- розробка методів синтезу SnO_2-вмісних оксидів, як каталізаторів для перетворення спиртових розчинів фруктози до алкіллактатів. Аналіз структурних, текстурних та кислотно-основних характеристик синтезованих оксидів;
- тестування каталітичних властивостей синтезованих $MeO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ оксидів в реакції конверсії фруктози до алкіллактатів; визначення оптимальних умов одержання етиллактату з етанольних розчинів фруктози в стаціонарному режимі та рідинно-фазної конверсії фруктози до метиллактату в проточному реакторі;
- розробка золь-гель методу синтезу висококислотних потрійних $ZrO_2\text{-}SiO_2\text{–}SnO_2$ оксидів, дослідження їх фізико-хімічних властивостей та встановлення кореляції між складом та кислотністю одержаних зразків;
- дослідження активності суперкислотного $ZrO_2\text{-}SiO_2\text{–}SnO_2$ оксиду в реакції перетворення висококонцентрованих водних розчинів фруктози до левулінової кислоти.

Об’єкт дослідження. Хімічні процеси синтезу змішаних оксидів SnO_2/MeO, $x SnO_2/Al_2O_3$, $MeO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ та їх застосування для реакції перетворення спиртових розчинів фруктози до алкіллактатів та суперкислотного $ZrO_2\text{–}SiO_2\text{–}SnO_2$ змішаного оксиду як каталізатора конверсії водного розчину фруктози до левулінової кислоти.

Предмет дослідження. Фізико-хімічні та каталітичні властивості синтезованих змішаних оксидів. Шляхи перетворення фруктози в етиллактат, метиллактат та левулінову кислоту в залежності від кислотних властивостей каталізатора.

Методи дослідження. Диференційно-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, титрометричні методи аналізу, просвічуюча електронна мікроскопія (ТЕМ), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), низькотемпературна ад(де)сорбція азоту, УФ-спектроскопія, РФ та ЯМР спектроскопії, газова та рідинна хроматографії, каталітичний експеримент. Математичну обробку результатів експериментів здійснювали з використанням програмного забезпечення MS Office Excel, Origin 2021.

Наукова новизна одержаних результатів:

- Запропоновано спосіб одержання алкілллактатів з спиртових розчинів фруктози на розробленому SnO_2-вмісному каталізаторі. Показано, що найбільший вихід, 45–50%, за етиллактатом в стаціонарних умовах досягається на $10SnO_2$-$5ZnO/Al_2O_3$ каталізаторі з концентрованого 13% розчину фруктози в 98% етанолі за температури 160 °C, 3 год. Знайдено оптимальні умови одержання метиллактату в проточному режимі, а саме: 4.8% розчин фруктози у 80% метанолі, температура 180 °C, тиск 3.0 МПа при навантаженні на $10SnO_2$–$5ZnO/Al_2O_3$ каталізатор у 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год (час контакту 11 хв). Ці умови забезпечують вихід метиллактату у 65 моль% при 100% конверсії фруктози.
- Запропоновано схему перетворення фруктози до алкіллактатів на L-центрах каталізатора.
- Вперше синтезовано потрійний сильнокислотний ZrO_2–SiO_2–SnO_2 оксид та визначено концентраційне поле утворення суперкислотних ($H_0 = -14.52$) центрів при вмісті катіонів $21 \le Zr^{4+} \le 29$, $60 \le Si^{4+} \le 67$, $11 \le Sn^{4+} \le 20$ ат.%.
- Запропоновано модель суперкислотних L центрів потрійного ZrO_2–SiO_2–SnO_2 оксиду: суперкислотні центри з $H_0 = -14.5$ може формувати надлишковий позитивний заряд на координаційно ненасичених іонах $Zr^{4}{}_{+}$, а сильні L центри з $H_0 = -11.35$ можуть утворювати тетраедрічно координовані іони $^{IV}Sn^{4+}$.

- Показано можливість одержання левулінової та мурашиної кислот на суперкислотному ZrO_2–SiO_2–SnO_2 каталізаторі з 20% водного розчину фруктози в стаціонарному режимі. Встановлено, що за знайдених оптимальних умов (180 °C, 3.5 год, співвідношення фруктоза:каталізатор=20:1) вихід левулінової та мурашиної кислот складає 80% та 90%, відповідно.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропоновано спосіб одержання метиллактату з фруктози на розробленому ZnO-SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі. Патент на винахід «Спосіб одержання метиллактату з фруктози». Заява а 2021 04096, дата подачі 13.07.2021. Опуб.18.01.2023. бюл.№3.

Особистий внесок здобувача. Постановка задач, аналіз, обговорення отриманих результатів та їх інтерпретація виконані здобувачем спільно з науковим керівником к.х.н., с.н.с. Прудіус С.В.

Основні експериментальні дані, що наведені у дисертаційній роботі, одержані автором. Особисто здобувачем синтезовано серію MeO-SnO_2/Al_2O_3 оксидів методом допування носія та серію потрійних сильнокислотних змішаних ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксидів золь-гель методом. Безпосередньо здобувачем визначено силу і концентрацію кислотних та основних центрів на поверхні синтезованих зразків; проведено їх каталітичне тестування та обробку одержаних результатів. Ізотерми адсорбції азоту на синтезованих зразках були одержані у співпраці з н.с. ІСПЕ НАН України М.М. Цибою. Дослідження продуктів реакції методом ^{13}C ЯМР-спектроскопії проводились разом з к.х.н., с.н.с. В.В. Трачевським (Центр колективного користування приладами НАН України). М.В. UV-vis спектри зразків проведено за участю к.х.н. О.І. Закутевського (ІСПЕ НАН України).Статистично-математичне опрацювання одержаних результатів та графічне їх представлення виконано особисто автором.

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні результати роботи доповідались на конференціях:

- Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» (Kyiv 2019);
- XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019» (Львів 2019); XXI Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса 2020);
- Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» (Kyiv 2020);
- I International research and practice conference «Nanoobjects&Nanostructuring» (Lviv 2020);
- XXXVI Наукова конференція «Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали» (Київ 2021);
- V Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця 2021);
- Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали (Київ 2022),
- Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» (Kyiv 2022)
- VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир 2023);
- Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського (Київ 2023);
- Міжнародна конференція «Сучасні проблеми каталізу» (СРС-2023) (Київ 2023);

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 20 працб, серед яких 7 статей у фахових виданнях (5 статей що входять до наукометричних баз данних Web of Science та Scopus) та 13 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях, із них 6 англомовних.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел (178 найменувань)

та одного додатку. Дисертація викладена на 161 сторінках друкованого тексту, містить 9 таблиць, 43 рисунки, 13 схем.

Розділ 1
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Вуглеводні, як сировина для одержання корисних хімічних речовин.

За останні п'ять десятиліть виснаження природних ресурсів зросло більш ніж втричі, наприклад, видобуток нафти, газу та вугілля зріс з 6 млрд т до 15 млрд т [1]. Як багатообіцяюча заміна викопного палива, біомаса привертає все більше уваги завдяки своїй перевазі як відновлюваної сировини з потенційним нульовим викидом вуглецю. За показниками на 2019 рік виробництво біомаси зросло до 24 млрд т [1]. Близько 75% рослинної біомаси складають вуглеводи [2,3], які можна розділити на чотири класи: цукри, крохмаль, целюлоза та геміцелюлоза. Цукри - це група вуглеводів, яка складається з моносахаридів, дисахаридів та олігосахаридів. Рослини можуть накопичувати сонячну енергію у вигляді мономерних гексозних і пентозних цукрових одиниць, які зазвичай називають моноцукри. До моноцукрів (прості цукри) відносяться: найбільш поширені гексозні та пентозні цукри - це D-глюкоза (виноградний цукор, декстроза) та D-ксилоза; більш рідкісні - D-фруктоза (фруктовий цукор), D-галактоза, D-маноза, та D-рибоза. До дицукрів, які складаються із залишків двох моноцукрів, відносяться: сахароза (цукроза) — фруктоза з глюкозою; мальтоза (солодовий цукор) — глюкоза з глюкозою; лактоза (молочний цукор) — глюкоза з галактозою. Олігосахариди містять 3÷6 залишків моноцукрів, таких як тріози, тетрози, пентози, гексози [4].

Починаючи з початку 21 століття, перетворення вуглеводної біомаси в хімічні речовини-платформи стало основною метою наукових досліджень. При цьому значну їх кількість присвячено розробці одержання хімічних речовин-платформ із найбільш поширених та недорогих простих цукрів, а саме глюкози або фруктози [5].

1.2 Фізичні та хімічні властивості фруктози.

1.2.1. Фізичні властивості фруктози.

Фруктоза є природним моноцукром, який вперше виділено з тростинного цукру в 1847 році [6]. **D-(-) – Фруктоза** ($t_{пл.}$ 102-104 ºС) – кетоза (рис. 1.1), безбарвні кристали солодкого смаку, широко розповсюджена у вільному виді в рослинному світі (на ряду з D-глюкозою в солодких плодах і меді) або в зв'язаному вигляді в дицукрах (цукрозі), трисахаридах (генціанозі), тетрасахаридах (стахіозі) і полісахаридах (фруктозанах, леванах) [7,8]. L-фруктоза не зустрічається в природі, але її можна синтезувати хімічно або мікробіологічно із L-манози або L-маніту [9]. D-Фруктоза характеризується сильним обертанням площини поляризації вліво, звідки і походить стара назва левулоза.

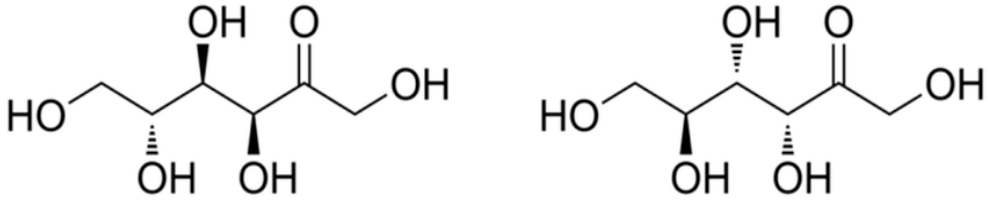


Рис. 1.1. Структурна формула D-фруктози та L-фруктози

У вільному стані D-фруктоза є піранозою - циклічним напівацеталем, який складається із 6 атомів: одного атома оксигену та п'яти атомів карбону. В олігосахаридах і в полісахаридах D-фруктоза зустрічається тільки у вигляді фуранози – циклічного напівацеталю, цикл якого складається із 5 атомів: одного атома оксигену та чотирьох атомів карбону (рис. 1.2) [10].

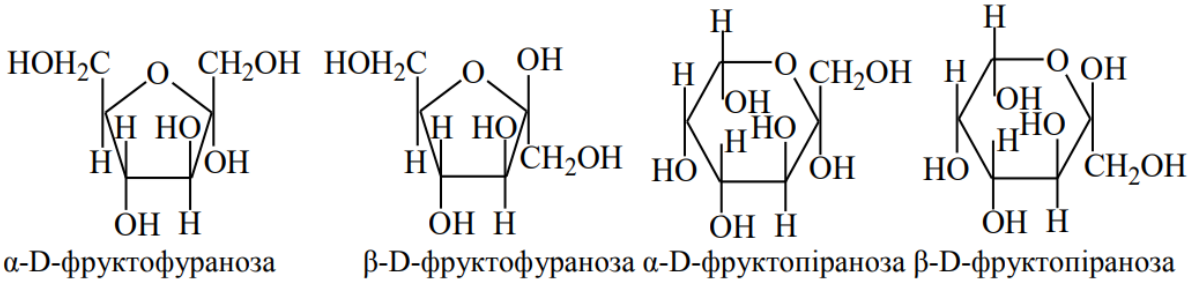


Рис. 1.2. Фуранозна й піранозна формули Хеуорса для фруктози

Фруктоза у водних розчинах існує у вигляді суміші таутомерів, в якій при 20°С переважає β-D-фруктопіраноза (73%) і міститься близько 20% β- D- фруктофуранози, близько 5% α-D-фруктофуранози та сліди α-D-фруктопіранози (рис. 1.2) [11].

У кристалічному стані молекули фруктози мають циклічну будову, а у водних розчинах у стані динамічної рівноваги існують і альдегідна і циклічні форми [11]:

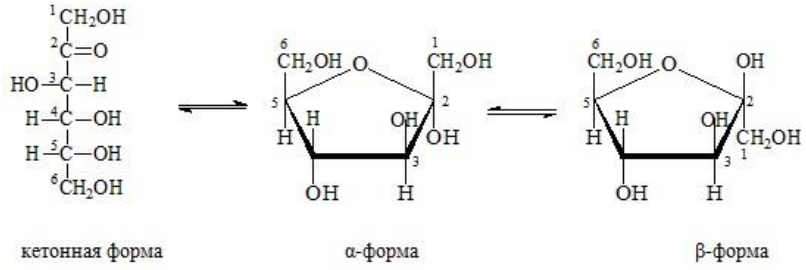
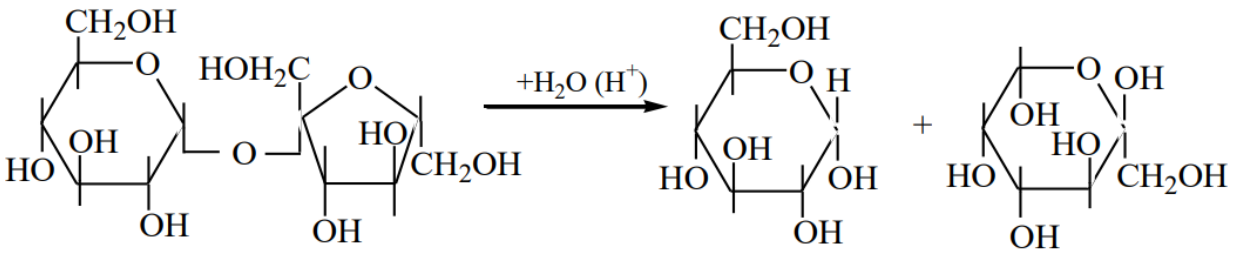


Рис. 1.3. Форми фруктози у водних розчинах.

Один з методів одержання фруктози це гідроліз цукрози під впливом сильних кислот або ензимів [12]. При гідролізі однієї молекули цукрози виходить одна молекула глюкози і одна молекула фруктози:



Запатентований спосіб одержання фруктози - це кристалізація фруктози із цукрового сиропу, з метиловим та етиловим спиртами, при цьому вихід фруктози становить 70 - 80% [13]. Світовий обсяг виробництва фруктози у 2020 році склав 8,640 тис.тон, а до 2027 року планується збільшення виробництва до 10,823 тис.тон [14].

1.2.2. Хімічні властивості фруктози.

Фруктоза є кетоноспиртом, тому реагує як спирт і як кетон. Як кетон вступає в реакції відновлення до маніту чи сорбіту, як спирт в реакції з гідроксидом купрума (схема 1.1). Також у лужному середовищі фруктоза ізомеризується в глюкозу та манозу, а при її окисненні утворюється щавелева та винна кислоти.

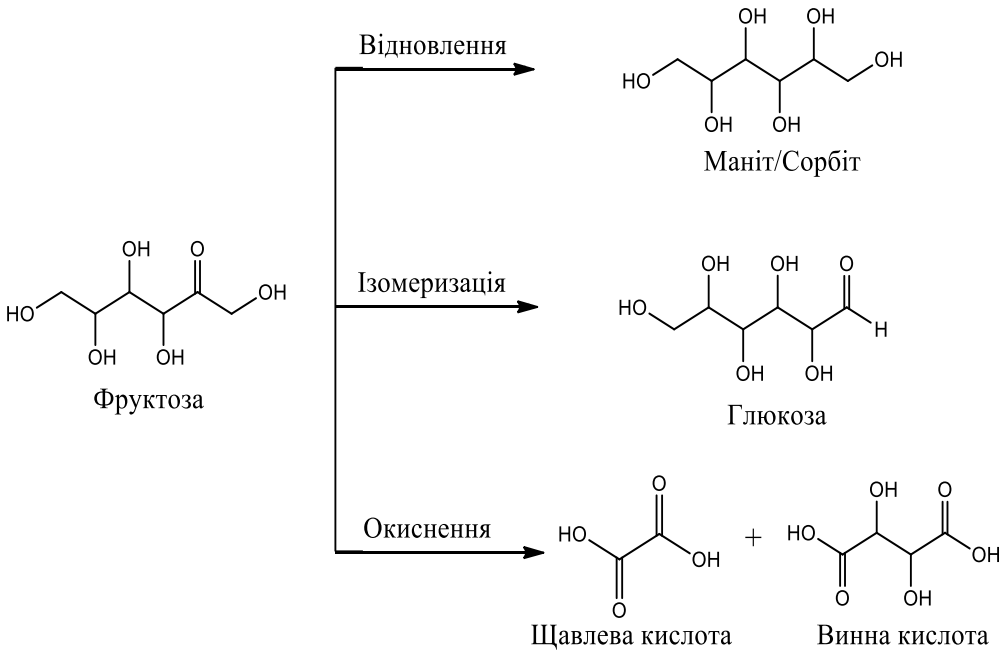


Схема 1.1. Шляхи перетворення фруктози

При дегідратації фруктози утворюється 5-гідроксиметилфурфурол (5-ГМФ), з якого потім при додаванні води утворюється левулінова та мурашина

кислоти. В реакції деконденсації фруктози одержується проміжний продукт-дигідроксиацетон, який потім перетворюється в піровиноградний альдегід, а з додаванням відповідного спирту утворюється лактат.

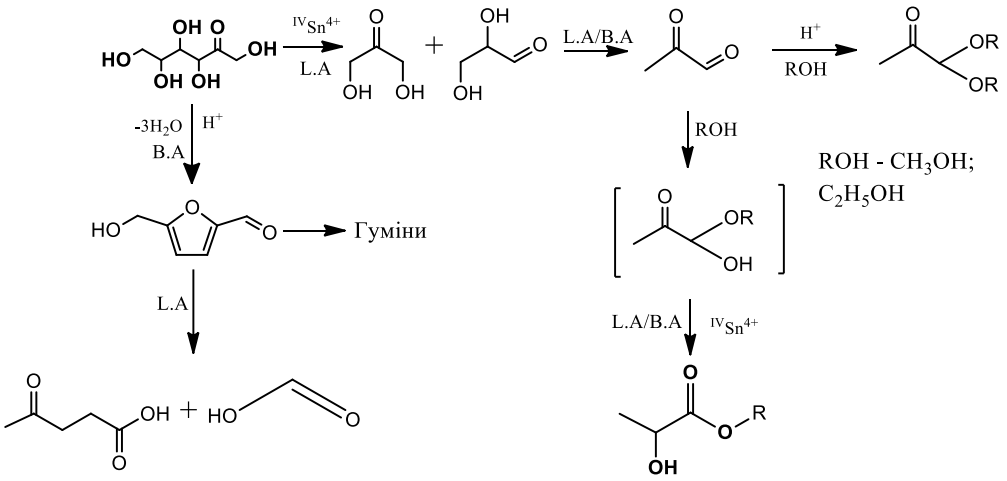


Схема.1.2 Шляхи перетворення фруктози в залежності від каталізатора.

Для того, щоб реакція деконденсації пройшла в необхідному напрямку, потрібні відповідні каталізатори. Напрям реакції перетворення фруктози, а також одержання необхідних продуктів реакції без утворення побічних продуктів, залежить від наявності та природи кислотних та основних центрів такого каталізатора [15] (схема 1.2). Для проходження реакції перетворення фруктози в сторону 5-ГМФ необхідно наявність кислотних центрів Бренстеда. Для реакції перетворенння фруктози до алкіллактатів необхідний каталізатор, який має як Бренстедівську так і Льюїсівську кислотність або основність. Кислотні та основні центри Бренстеда і Льюїса відіграють ключову роль у селективному перетворенні в продукти, отримані з вуглеводів, причому контроль кислотно-основних властивостей є наріжним каменем ефективної каталітичної поведінки.

1.3. Альдольна деконденсація фруктози до алкіллактатів.

Алкіллактати, також відомі як естери молочної кислоти, є природними похідними, мають статус GRAS (загалом визнаний безпечним) і тому широко використовується в людській діяльності. Алкіллактати - це рідини з високою температурою кипіння, які використовуються як пластифікатори для надання пластичності і еластичності пластмасам і смолам [16]. Також лактати додаються в косметичні продукти, в хімічні препарати для сільського господарства і використовуються як засоби для відбілювання шкіри [17]. Естери молочної кислоти застосовують як екологічні розчинники для лаків, а також як вихідний матеріал для виготовлення полімолочної кислоти [18], яка використовується, наприклад, в медицині, косметології. Лактати мають широке застосування в харчовій, хімічній та фармацевтичній промисловостях [17, 19]. За підсумками 2013 року виробництво алкіллактатів у світі становило 2505 кілотонн, а в 2020 році зросло до 3569,6 тис.тон [20].

1.3.1. Етиллактат, синтез та застосування.

Найвідомішим алкіллактатом є етиллактат ($C_5H_{10}O_3$) – одноосновний складний естер молочної кислоти та етилового спирту; прозора або злегка жовта рідина, має високу температуру кипіння ($t_{кип.}$ = 155° C), низький тиск пари та низький поверхневий натяг (рис. 1.4) [21,22,23]. Етиллактат (ЕЛ) є екологічно безпечним, оскільки він легко біорозкладається до вуглекислого газу та води, також, не корозійний [24], не канцерогенний і не руйнує озон. Як ефективний розчинник етиллактат здатний розчинятися як у водному (полярному), так і в вуглеводневому (неполярному) середовищах. Етиллактат використовується як харчова добавка, також, у парфумерії; як ароматизатор і розчинник, який може розчиняти оцтову кислоту, целюлозу та багато смол [22, 25].

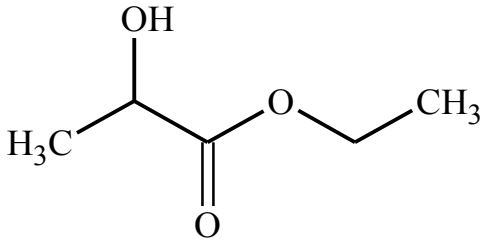


Рис. 1.4. Структурна формула етиллактату

Етиллактат може існувати в лівій (S) або декстро (R) формі і промислово виробляється у вигляді рацемічної суміші, шляхом оборотної реакції між етанолом і молочною кислотою, де вода є побічним продуктом [22].

ЕЛ виступає вихідною речовиною для одержання корисних продуктів таких як: етилакрилат, акрилова та молочна кислоти, пропандіол та ін. В реакції дегідратації етиллактат перетворюється в етилакрилат або в акрилову кислоту, в залежності від виду каталізаторів, що використовуються в даній реакції (схема 1.3) [26]. Як побічна реакція відбувається декарбонілування/декарбоксилювання етиллактату до ацетальдегіду.

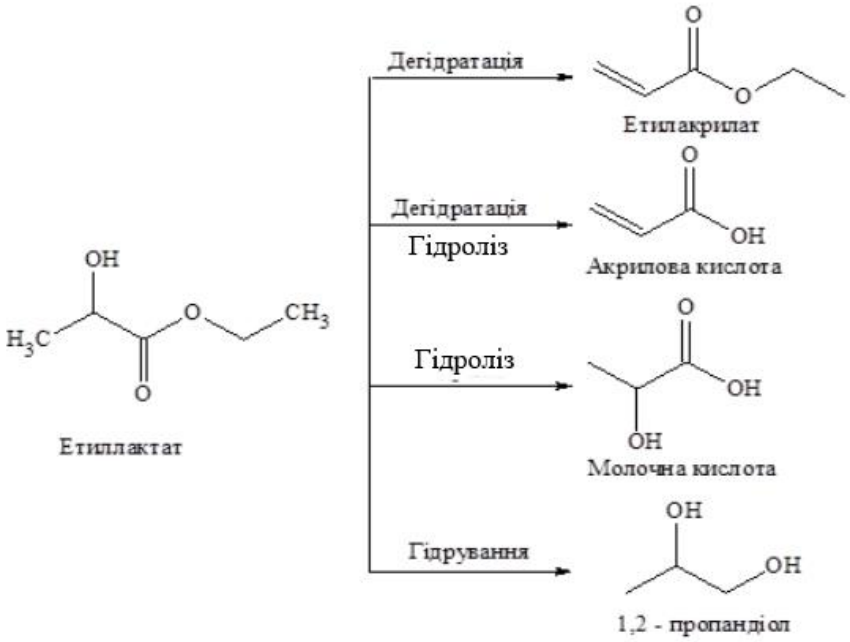


Схема.1.3. Реакції перетворення етиллактату

Реакція гідролізу етиллактату визнана як ефективний метод одержання молочної кислоти високої чистоти [27]. Гідроліз етиллактату є оборотною реакцією, і перетворення контролюється термодинамічною рівновагою [25]. Гідрування етиллактату до 1,2-пропандіолу (PDO) також є перспективним з огляду на «зелену хімію» [28].

Існує декілька основних способів одержання етиллактату, які мають як свої переваги так і ряд недоліків. Основний спосіб одержання етиллактату в промисловості це естерифікація молочної кислоти, одержаної методом ферментації вуглеводнів, відповідним спиртом (схема1.4) [22]

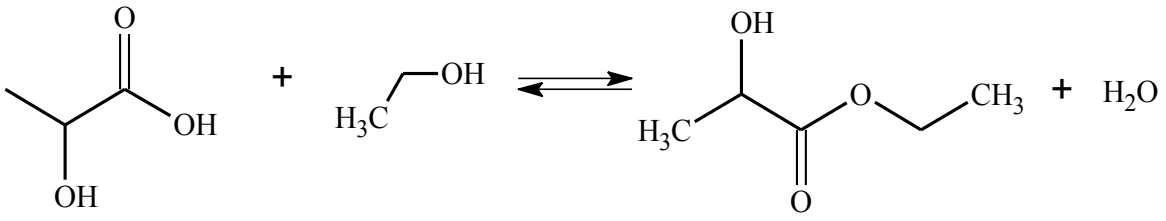


Схема.1.4. Естерифікація молочної кислоти в етиллактат

Класичний метод являє собою нагрів суміші молочної кислоти, спирту, розчинника і гомогенного кислотного каталізатора (сірчана, фосфорна та інші кислоти) в температурному інтервалі 60 - 150 ºС [29]. Основними недоліками цього процесу є низька продуктивність, забруднення навколишнього середовища солями сульфату кальцію, що утворюється на етапах розділення та очищення. Також використання гомогенних каталізаторів викликає багато проблем, таких як корозія обладнання та ускладнює видалення каталізатора [22]. Тому вчені шукають альтернативні способи одержання етиллактату, які будуть більш ефективними, і по-перше, це заміна гомогенних каталізаторів на гетерогенні. Наприклад, реакцію одержання етиллактату з дигідроксиацетону у розчині етанолу проводили на амфотерних ZrO_2-Al_2O_3 та ZrO_2-TiO_2 каталізаторах в проточному режимі при температурі 140° С [30]. Головний недолік цього процесу полягає в високій вартості вихідної речовини - дигідроксиацетону.

Також, в роботі [31] проводили прямий синтез етиллактату з гліцерину та етанолу з максимальним виходом цільового продукту у 75%. Для реакції застосовували CeO_2/Al_2O_3-каталізатор (вміст CeO_2 5 мас.%) при температурі 230° С.

1.3.2. Метиллактат, синтез та фізико-хімічні властивості.

Метиллактат (метил-2-пропаоноат, $C_4H_8O_3$) – метиловий естер молочної кислоти, найпростіший хіральний естер; безбарвна, прозора рідина (рис. 1.5). Розчиняється у воді та більшості розчинників. Метиллактат використовують як один з складових продуктів фармацевтичних препаратів та агрохімікатів, як очисний агент, пластифікатор або проміжний продукт для отримання численних похідних, наприклад, похідних ацетилу, аміду та вищих складних естерів (відомий гербіцид – карбетамід) [32, 33]. Розглядається як «зелений розчинник» з високою температурою кипіння (145° С), а також є потенційною речовиною для синтезу біорозкладних полімерів [34,35]. Загалом, він є потужним компонентом, який має хороші можливості застосування на промислових рівнях, у харчовій промисловості та косметиці [36,37,38].

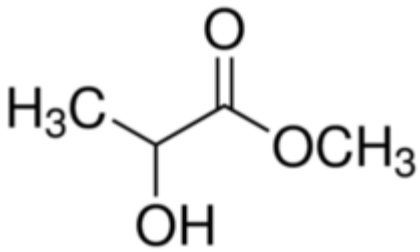


Рис.1.5. Стуктурна формула метиллактату.

Метиллактат, як вихідна речовина, може вступати в реакції: дегідратації, декарбонілування, естерефікації, розкладання, деметоксилування [39]. Продукти цих реакцій надалі широко використовуються в хімічній промисловості [40]. В реакції дегідратації метиллактат перетворюється в акрилову кислоту та

метилакрилат, який є побічним продуктом (схема 1.5) [40]. Каталітичне зневоднення метиллактату до акрилової кислоти та метилакрилату відбувається на кислотних центрах Бренстеда [41]. Акрилова кислота є важливим проміжним хімічним продуктом, який широко використовується у виробництві гуми, пластмас, фарб та інших продуктів [41, 42]. Декарбонілювання метиллактату до ацетальдегіду відбувається також на кислотних центрах Бренстеда Ця реакція є побічною при одержанні акрилової кислоти [43].

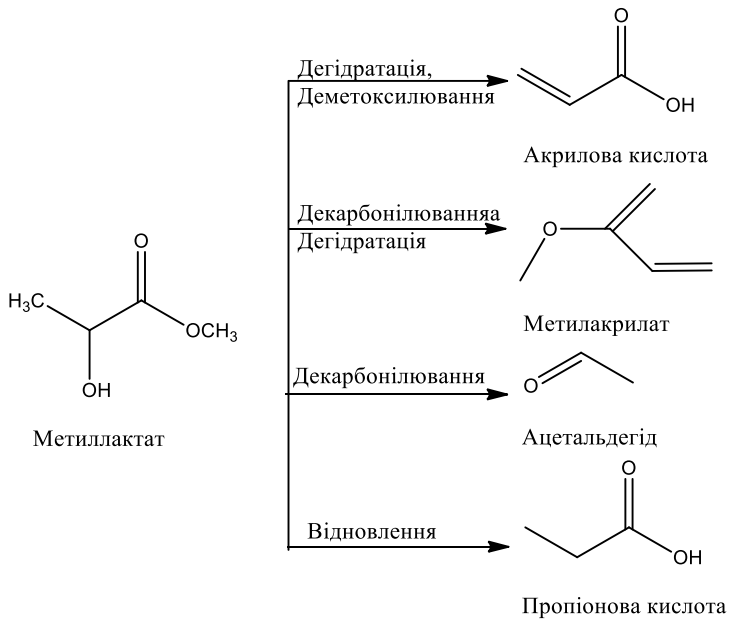


Схема 1.5. Метиллактат, як вихідна речовина в реакціях.

Також, метиллактат, використовується як субстрат в одержанні пропіонової кислоти, в результаті утворюється 2 молі пропіонової кислоти, 1 моль оцтової кислоти та 1 моль CO_2 [44].

В минулому столітті метиллактат синтезували різними способами: пряма етерифікація, реакція лактату цинку амонію з метанолом у присутності достатньої кількості мінеральної кислоти для вивільнення молочної кислоти, реакція лактату кальцію, магнію або натрію з метанолом у присутності достатньої кількості мінеральної кислоти, реакція лактату срібла з йодистим

метилом, реакція ангідридів або полімерів молочної кислоти з метанолом [45]. Всі ці методи мають ряд недоліків, такі як: трудомісткість та довготривалість процесів, токсичність, висока вартість вихідної сировини та процесів. Тому сучасні методи одержання метиллактату спрямовані на усунення цих проблем.

Наразі, в промисловості метиллактат синтезують з молочної кислоти шляхом ферментації. Недоліками ферментації є те, що процес відбувається досить повільно, на виході одержується «нечистий продукт», який ще додатково треба очистити від побічних продуктів та домішок, а саме виробництво вимагає великої кількості енерговитрат.

Один з способів синтезу метиллактату - це конверсії моноцукрів з використання гомогенного каталізатора, а саме $SnCl_4$-NaOH [46]. Умови реакції наступні: стаціонарний режим, 160° С, 2.5 год та тиск 0.1 МПа. Вихід метиллактату склав 47% при 100% конверсії фруктози. До недоліків цього процесу відносять витрати на розділення продуктів реакції та каталізатора.

Більш вигідним для синтезу метиллактату з моноцукрів є використання гетерогенних каталізаторів. Відомий спосіб одержання естерів молочної кислоти, шляхом її етерифікації, який відрізняється від класичного методу тим, що використовується твердий кислотний каталізатор - n-толуолсульфокислота [47]. Процес ведуть з використанням 98%-вої молочної кислоти і метанолу у співвідношенні 1:5 в рідкій фазі під тиском 21-23 атм при 200-220°С протягом 30-60 хв. Вихід метилового естеру молочної кислоти становить 82%. Одними з численних недоліків методу є необхідність суворого дотримання технологічних параметрів процесу, використання концентрованої молочної кислоти, процес одержання якої пов’язаний з технологічними труднощами та призводить до її часткової лактонізації [47].

Запатентований спосіб одержання метиллактату шляхом гідроформілювання вінілацетату або вінілпропіонату за допомогою газоподібної суміші водню та монооксиду вуглецю в органічному розчиннику, в присутності практично нерозчинного у воді комплексу родію та тризаміщеного фосфіну з утворенням а-ацетокси- або пропіонілокси-пропіональдегіду [48].

В роботі [49] для одержання метиллактату використовували, як вихідну сировину тріози, включаючи 1,3-дигідроксиацетон і гліцеральдегід. При температурі 25-40° С відбувалась 100% конверсія дигідроксиацетону з виходом цільового продукту понад 95%. До недоліків цього процесу можна віднести високу вартість сировини та низькі концентрації вихідних розчинів.

Гліцерин вважається дуже привабливою платформною молекулою для використання його як сировину в синтезі метиллактату [50]. Реакція відбувалась в декілька стадій: перша - селективне окислення гліцерину до тріоз (дигідроксиацетон та/або гліцеральдегід), друга - перегрупування тріоз в метиллактат в спиртовому середовищі [50]. Процес проводили переважно на каталізаторах, що містять золото [50, 51]. В результаті одержували перетворення гліцерину з конверсією у 86% та з виходом метиллактату 60%. До недоліків цього процесу відносять складність синтезу каталізатора та його високу вартість за рахунок вмісту золота.

Також, запропоновано процес одержання метиллактату з целюлози, яку попередньо подрібнювали в присутності метанолу в кульовому млині [52]. Реакцію проводили в автоклавах з магнітною стрічкою для перемішування при температурі 200° С протягом 10 годин, в якості каталізатора використовували трьохкомпонентну систему, яка складається з метал трифтолату, хлоридів In та Sn. Попередня обробка вихідної сировини збільшувала вихід метиллактату до 64% [52]. До недоліків цього процесу відноситься висока температура проведення реакції та довготривалість процесу.

Хімічна переробка відходів виробництва полілактиду шляхом переетерифікації спиртами, в результаті якої одержують метиллактат за допомогою різних каталізаторів, таких як органічна суперооснова [53], ацетат цинку [54], галогенід металу ($FeCl_3$, $ZnCl_2$) [55] та комплекси металів ($[(S,CNHC)ZnCl(OBn)]_2$, $[(O,CNHC)ZnCl(OBn)]_2$ [56], демонструє великий потенціал з економічної та екологічної точки зору [53, 54, 57]. З огляду на практичне промислове виробництво, ці каталізатори з сильною кислотністю або основністю можуть призвести до корозії обладнання, а вилуговування каталізаторів на основі

перехідних металів може мати негативний вплив на навколишнє середовище. Нещодавно науковці запропонували алкоголіз полілактиду, що каталізується іонною рідиною [Bmim][Ac], [Bmim]$FeCl_4$ [57]. Вихід метиллактату склав 91% при 100% деполімеризації полілактиду. Але зазначені іонні рідини потребують тривалого синтезу та ретельного очищення, що може ускладнити або перешкодити їх масштабному виробництву. Враховуючи всі недоліки вище перерахованих способів одержання метиллактату, з'являється мета про використання іншого методу, який дозволить виробництво метиллактату з високим виходом і чистотою, а також, забезпечить способу синтезу метиллактату з легкодоступних вихідних матеріалів, які нетоксичні та не вимагають спеціальних процедур поводження. До таких речовин відносяться моноцукри. Так, синтез алкіллактатів з моноцукрів проводили в роботі [58]. В результаті прямої безперервної конверсії гексоз (глюкози та фруктози) при температурі 160 °C протягом 20 год було одержано метиллактат з виходом 44 %.

1.4. Левулінова кислота, шляхи одержання та використання.

Левулінова кислота (ЛК) — це кетокислота, також відома як 4-оксопентанова кислота або коротколанцюгова жирна кислота (рис. 1.6).

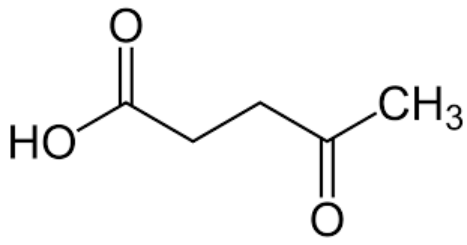


Рис.1.6. Структурна формула левулінової кислоти.

Це універсальна хімічна речовина, яка потенційно може використовуватися як стабілізатор, пластифікатор, матеріал для покриття, харчовий ароматизатор, корм для тварин і антифриз [59]. Вона має багато застосувань в таких галузях як

харчова промисловість, виробництво напоїв, фармацевтична, парфумерна, текстильна та полімерна промисловість [60]. Наявність реакційноздатних карбонільних функціональних груп робить ЛК дуже привабливим попередником для одержання різноманітних хімічних продуктів із доданою вартістю. Естери левулінової кислоти (етил/метил-левулінат) можна використовувати як присадку до дизельного палива. Метилтетрагідрофуран і γ-валеролактон, отримані в результаті гідрування левулінової кислоти, можна безпосередньо використовувати як розчинники та добавки до палива [61,62,63]. Також, левулінова кислота використовується у виробництві склоподібної синтетичної смоли, гідравлічних гальмівних рідин, нейлону та гуми [64]. Деякі можливі шляхи, за допомогою яких ЛК можна трансформувати в різні сполуки, узагальнено на рис. 1.7.

Левулінову кислоту отримують шляхом гідролізу 5-ГМФ в кислому середовищі, як побічний продукт утворюється мурашина кислота. Мурашина кислота використовується в синтезі формаліну, пластифікаторів, фармацевтичних препаратів, текстилю та каучуку. Мурашина кислота має високі можливості для її використання в паливних елементах, а також як вихідний матеріал для синтезу водню в майбутньому [65,66].

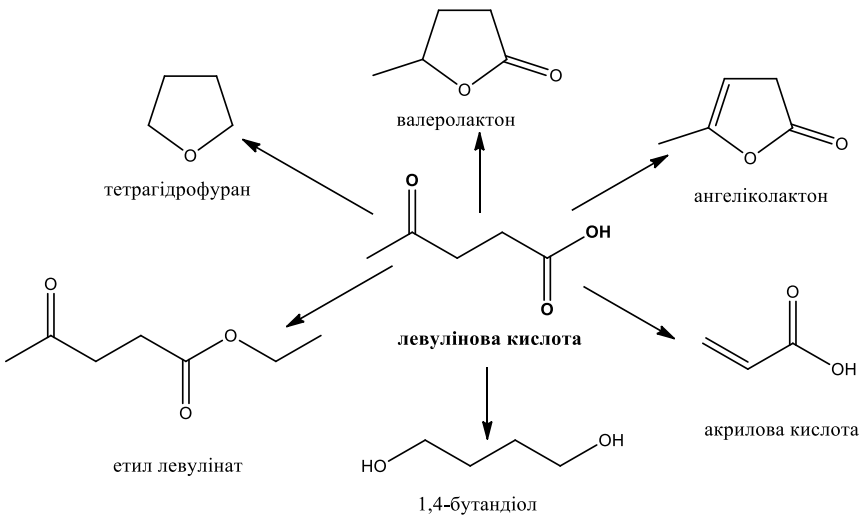


Рис. 1.7. Сполуки, які можна одержати з левулінової кислоти.

Левулінова кислота містить карбонільні та карбоксильні групи і може брати участь в реакціях етерифікації, окисно-відновні реакції, заміщення та конденсації, що робить її цінною платформною сполукою [67].

Левулінову кислоту зазвичай отримують з гексозних цукрів шляхом послідовного процесу дегідратації та регідратації в присутності кислотних каталізаторів відповідно до механізму, запропонованого Хорватом та іншими [68]. При цьому використовують гомогенні каталізатори, такі як мінеральні кислоти (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4), завдяки їх доступності, короткому часу реакції та високій каталітичній активності [69]. Наразі напівкомерційне виробництво левулінової та мурашиної кислот із целюлозної сировини базується на Biofine процесі, в результаті якого з целюлози одержують 70-80% левулінової кислоти від теоретично можливого, а залишок складають мурашина кислота та смоли [70]. Biofine процес передбачає використання гомогенного каталізатора - розведеної сірчаної кислоти. Однак процес відновлення каталізатора є енергоємним, а утилізація відходів є дорогою через вплив цих мінеральних кислот на навколишнє середовище.

В роботі [71] проводили реакцію перетворення 5-гідроксиметилфурфуролу до левулінової кислоти. Кінетичні експерименти проводили в температурних межах 98–181°C, концентраціях сірчаної кислоти між 0,05–1 М і початковій концентрації 5-ГМФ від 0,1 до 1 М. Найвищий вихід ЛК становив 94%, отриманий при початковій концентрації 5-ГМФ 0,1 М і концентрації сірчаної кислоти 1М. Вихід при повній конверсії 5-ГМФ не залежить від температури.

Розробка ефективних гетерогенних каталізаторів є активною сферою досліджень, щоб мінімізувати проблеми, пов’язані з гомогенними каталізаторами. Нещодавно представлено результати виробництва левулінової кислоти (>70%) з фурфурилового спирту в монофазному розчиннику ТГФ-H_2O з використанням H-ZSM-5 як каталізатора [72], що призвело до покращеного виходу ЛК (77%) [73]. В роботі [2] досліджували глину як твердий кислотний каталізатор для зневоднення глюкози, при цьому вихід ЛК склав 20%. Ванг і його

співробітники використовували сульфатований TiO_2 для зневоднення целюлози до ЛК, що дало вихід ЛК 32% (38% від теоретичного) [74]. В роботі [75] проводили реакцію дегідратації глюкози до ЛК в автоклавах при температурі 180 °C з використанням цеоліту ZRP, що містить різне співвідношення SiO_2/Al_2O_3. Вихід ЛК склав 36%. В роботі [76] цю реакцію проводили в реакторі періодичної дії з використанням як каталізатора іонної рідини, [IL-SO_3H][Cl] та як співкаталізатора сульфату нікелю ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$). Максимальна конверсія глюкози 99,92% та селективність 56% була досягнута при 155 °C та 5-годинному часі реакції. Недоліками цих процесів є використання складних каталізаторів, що потребують довготривалого синтезу.

Високий вихід левулінової кислоти в роботі [63] було досягнуто з D-фруктози в присутності каталізатора сульфосмоли на основі полістиролу, при помірній температурі 120 °C, протягом 24 годин у суміші води та γ-валеролактону (50:50). Вихід левулінової кислоти склав 72 мол.% за оптимізованих умов реакції. До недоліків цього процесу можна віднести використання допоміжних вихідних сполук та використання сульфосмол, які після експлуатації неможливо відновити.

Тому пошук нових кислотних каталізаторів є необхідним для ефективного способу отримання ЛК.

1.5. Кислотні каталізатори для перетворення фруктози.

Кислотні каталізатори можна розділити на два основних типи – гетерогенні та гомогенні. Під час проведення реакції гетерогенний каталізатор знаходиться у фазі, відмінній від реагентів, а гомогенний каталізатор — в тій же фазі, що й реагенти. Перші зазвичай діють шляхом адсорбції реагентів на поверхні каталізатора, а другі – шляхом утворення «проміжних сполук».

Гомогенні каталізатори, наприклад, металоорганічні комплекси, мають високу ефективність як за активністю, так і за селективністю, і вони активні при м'яких умовах проведення реакцій [77]. Однак каталізатор не вдається легко

відділити від продуктів. Через це гетерогенні каталізатори зазвичай вважаються технологічно більш вигідними, ніж гомогенні каталізатори. Переваги використання гетерогенного каталізатора над гомогенним каталізатором наступні [78]:

– гомогенні каталізатори підходять тільки для процесів, що відбуваються в стаціонарних умовах, а гетерогенні каталізатори можуть використовуватись і для безперервного виробництва;

– гетерогенний каталізатор можна використовувати при високих температурах реакції, тоді як використання гомогенного каталізатора обмежується його температурою кипіння. Реакція при високій температурі є корисною для ендотермічних реакцій, коли рівновага сприяє утворенню продуктів при високій температурі;

– відділення каталізатора від реакційної суміші є легким для гетерогенних каталітичних систем і в подальшому відокремлений каталізатор легко регенерується шляхом його прокалювання. Для гомогенних каталізаторів його відділення від реакційної суміші потребує виснажливих процедур, а каталізатори важко регенерувати для повторного використання;

– гетерогенні кислотні/основні каталізатори не є корозійними і можуть використовуватися в реакторних системах, виготовлених із звичайних матеріалів, тоді як гомогенні кислотні/основні каталізатори є корозійними, а реакторні системи повинні бути виготовлені з антикорозійних матеріалів;

– гомогенні кислотні каталізатори зазвичай нейтралізуються після завершення реакцій лужним розчином з утворенням солей металів (наприклад, Na_2SO_4), які є побічними продуктами та потребують подальшої обробки та утилізації. Тверді кислотні каталізатори по завершенню реакції не потрібно нейтралізувати;

– на основі твердих каталізаторів можуть бути розроблені багатофункціональні каталізатори. Реакції, що потребують більш ніж однієї

стадії, можуть проходити на одному каталізаторі. Наприклад, каталізатор, який має як кислотну так і основну функцію.

Приклади класифікацій твердих кислот зведені в табл.1.5.1

Таблиця 1.5.1.

Класифікація твердих кислот

Клас каталізатора	Приклад
Цеоліти	X-, Y-цеоліти (фожазит), бета-цеоліт, ZSM-5, MCM-22
Цеолітоподібні	металоалюмофосфат (наприклад, силікоалюмофосфат (SAPO)), галосилікат, титаносилікат (TS-1), станолікат
Глини	монтморилоніт, сапоніт
Оксиди металів	Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, Nb_2O_5, WO_3
Змішані оксиди металів	SiO_2-Al_2O_3, SiO_2-ZrO_2, SiO_2-MgO, TiO_2-SiO_2, WO_3-ZrO_2
Нанесені кислоти	H_3PO_4/SiO_2 (SPA), гетерополікислота/SiO_2, $HClO_4/SiO_2$, SO_3H/SiO_2, SO_3H/C, $AlCl_3/SiO_2$,
Сульфатовані оксиди	SO_4/ZrO_2, SO_4/TiO_2, SO_4/SnO_2
Шаруваті оксиди перехідних металів	$HNbMoO_6$, $HTaWO_6$, $HNbWO_6$
Солі металів	$AlPO_4$, $Nb_3(PO_4)_5$, $FePO_4$, $NiSO_4$
Гетерополісполуки	$H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$ і їхні солі
Катіонообмінні смоли	Amberlyst-15, Нафіон, Нафіон-кремнеземний композит

1.5.1. Гетерогенні каталізатори для синтезу алкіллактатів.

Для перетворення цукрів у метиллактат, наприклад, використовували прості оксиди, такі як NiO [79], SiO_2, γ-Al_2O_3 [80].

Металоорганічні каркаси (MOF) мають подібні каталітичні властивості до цеолітів, але їх можна синтезувати в набагато більшій хімічній різноманітності, ніж цеоліти, оскільки вони містять органічні компоненти [81]. Мурільо та ін. [82] повідомили про синтез цеолітних імідазолатних каркасів ZIF-8 і ZIF-67 для перетворення цукрів у метиллактат і продемонстрували, що ZIF-8 був більш активним з виходом метиллактату близько 35% при 160 °C, 24 години. Незважаючи на те, що вихід продукту був відносно низьким, це розширює нове застосування MOF для прямого перетворення біомаси в хімічні речовини. MOF мають високу термостабільність, високий вміст металу, впорядковану структуру, регульовану хімічну функціональність і безпрецедентно високу пористість [83].

Також, для синтезу алкіллактатів ефективними виявились такі цеоліти, як Sn-β [84], Sn-MCM-41 [85, 86], Sn-SBA-15 [87], Zr-SBA-15 [88] та Zn/H-наноцеоліт Y, легований Ga [89]. Однак багато з них мають тривалий час синтезу, особливо Sn-β з часом кристалізації до 10-20 днів [84].

Для перетворення цукрів у метиллактат [90] використовували різні модифіковані оловом мікропористі цеоліти, такі як морденіт, бета, MWW та MFI [91], а також такі каталізатори як SiO_2, легований Fe [92], In-γ-Al_2O_3 [93], γ-NiOOH [94], Sn-Beta [95].

Мікропористі цеоліти, модифіковані оксидом металу, такі як Sn-MWW, Sn-MOR та Sn-MFI [96] та Sn-Beta, отримані гідротермальним шляхом у присутності фтору [91], були випробувані для трансформацію глюкози до метиллактату. В результаті Sn-модифіковані цеоліти, MOR, MFI та MWW дали 20%, 21% та 19% вихід метиллактату відповідно. Основними недоліками олово-цеолітного каталізатора є те, що його, по-перше, складно синтезувати (потрібно більше 48 годин) і, по-друге, складно регенерувати [97].

Оксиду олова приділено мало уваги в галузі каталізу порівняно з іншими оксидами металів. Однак повідомлялося, що каталізатори на основі оксиду олова активні для окисного дегідрування пропану, окислення CO, реакції естерифікації, відновлення NO/NO_2 до N_2 та реакції гідрування нітрату. Оксид олова частіше використовується як каталізатор для окислення органічних сполук. У більшості застосувань оксиди металів з відносно великою площею поверхні, такі як SnO_2, є сприятливими та кращими через велику кількість поверхнево-активних груп [98].

У 2010 році Холм та співроб. зробили великий прорив в синтезі алкіллактатів з моноцукрів [58]. З використанням Sn-бета цеоліту як каталізатора при прямій безперервній (160 °C, 20 год) конверсії гексоз було одержано метиллактат з виходом 44%. Було показано, що іони Sn^{4+} в ґратці цеоліту можуть координувати як гідроксильні так і кетонові групи фруктози, тим самим сприяючи ретроальдольному розщепленню між атомами C_3 та C_4 [58], що також підтвердилось в наступних роботах [99, 100]. Але для збільшення виходу метиллактату в реакційну систему, крім Sn-β каталізатора, додавали певну кількість лужних карбонатів [99]. В результаті чого одержали метиллактат з виходом 75%. В роботі [100] показано, що в реакції, яка проходить протягом 2 год при 190 °C, без додавання солей лужних металів на Zn-Sn-β каталізаторі відбувається майже 100% конверсія сахарози в молочну кислоту (вихід 54%).

1.5.2.Каталізатори для одержання левулінової кислоти з моноцукрів.

При повній конверсії целюлози високий вихід левулінової кислоти (53.9 мол%) було досягнуто на оксиді цирконію при 180 °C, 3 год [101]. Наприклад, сульфосмоли на основі полістеролу використовували для дегідратації фруктози (9% водний розчин) [46]. Під час цієї реакції досягли виходу ЛК до 58 мол.% (близько 60 мол% МК, 1 мол% 5-ГМФ) при 99% конверсії фруктози при 120 °C, 24 год.

Для перетворення глюкози (13% водний розчин) як каталізатор використовували сульфатований оксид графену (GO–SO_3H), і вихід ЛК склав 74 мол.% (16 мол.% МК, 5% мол% 5-ГМФ) при конверсії глюкози 91% при 200 °C, 2 год [102].

Для перетворення розбавленого 0.5-1% розчину глюкози використовували HY цеоліт, модифікований галогенідами металів. В результаті реакції при 160-180 °C, 3-4 год вихід ЛК склав 62-66 мас.% [103, 104].

Також, Ga сіль молібдофосфорної кислоти (GaHPMo) успішно використовувалася як каталізатор перетворення різних вуглеводів (глюкози, крохмалю та целюлози) та рисової соломи в гідротермальному процесі при 175 °C, 10 год. Левулінову кислоту з максимальним виходом у 56 мас.% одержали з 3.3% водного розчину глюкози [105].

У всіх проміжних роботах показано, що наявність, сила та концентрація кислотних центрів на поверхні каталізатора є необхідною для забезпечення високого виходу левулінової кислоти. Поєднання кислот Бренстеда та Льюїса є ефективним для перетворення вуглеводів у левулінову та мурашину кислоти [106]. Саме тверді суперкислоти мають на поверхні як центри Бренстеда так і Льюїса. Суперкислотами називаються речовини, що мають більш високу кислотність, ніж 100%-на H_2SO_4 [107], тобто суперкислоти характеризуються значеннями функції кислотності Гаммета $H_0 < -11.93$. Нині тверді суперкислоти привернули увагу дослідників завдяки їх здатності каталізувати багато реакцій, таких як естерифікація, крекінг, алкілування, ізомеризація, зневоднення (зневоднення алкоголю) [108, 109]. У гетерогенному кислотному каталізі часто можна модифікувати кислотні властивості матеріалу, регулюючи процедуру синтезу і подальшу обробку після синтезу. Отже розширення практичного застосування каталізаторів на основі твердих суперкислот є актуальним [110]. Найбільш відомими і добре дослідженими суперкислотами є сульфатований діоксид цирконію ($H_0 = -16.04$) і вольфрамат, що містить ZrO_2 ($H_0 = -14.52$) [111]. З тих пір було запропоновано кілька типів суперкислот. Також постійно пропонуються нові суперкислоти для різних каталітичних процесів.

Чен та ін. використовували тверду суперкислоту $S_2O_4^{2-}/ZrO_2{-}SiO_2{-}Sm_2O_3$ як каталізатор для розкладання рисової соломи (SERS) з одержанням левулінової кислоти [112]. За оптимальних умов – 200 °C, 10 хв, 13.3% суперкислоти від попередньо обробленої рисової соломи та співвідношенні тверда речовина:рідина = 1:15 – вихід ЛК становив 70% від теоретичного. Суперкислотний каталізатор $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$-TiO_2-Fe_3O_4 забезпечував вихід левулінової кислоти з глюкози (30 г/л) у 70.2%, при 200 °C, 2 години [113].

Одним із способів поліпшення кислотних і текстурних характеристик твердих кислот є підвищення власної кислотності матеріалу шляхом легування третім елементом [114, 115]. Нещодавно було встановлено, що при легуванні ZrO_2–SiO_2 іонами Al^{3+} сила кислотних центрів потрійного оксиду ZrO_2–SiO_2–Al_2O_3 зростає на три порядки від $H_0 = -11.35$ до -14.52 [115].

З наведеного аналізу літературних джерел по перетворенню фруктози в алкіллактати та левулінову кислоту видно, що перспективними для проведення ефективних реакцій є гетерогенні кислотні каталізатори. Визначено вплив Бренстедівських та Льюісівських кислотних центрів на поверхні цих каталізаторів, які формують напрям реакції, та вихід цільових продуктів. Показано, що саме каталізатори, які містять у своєму складі діоксид олова, мають спорідненість до перетворення моноцукрів у алкіллактати. Також запропоновано використовувати суперкислоти для дегідратації моноцукрів з утворенням левулінової кислоти. Слід відмітити, що майже всі дослідження проводяться в стаціонарному режимі, і тільки декілька робіт присвячено конверсії моноцукрів в проточному реакторі. При цьому концентрації вихідних розчинів моноцукрів не перевищують 5%. Отже, в даній роботі було визначено наступні завдання дослідження:

- Розробити простий метод синтезу SnO_2-вмісних змішаних оксидів для ефективного перетворення моноцукрів до алкіллактатів;
- Дослідити умови синтезу аліллактатів з концентрованих розчинів моноцукрів в проточному режимі, що є більш затребуваним при промисловому виробництві;

- На основі змішаного ZrO_2-SiO_2 оксиду як активного каталізатору реакцій з переносом протону, розробити новий суперкислотний оксид з наявними центрами Бренстеда та Льюїса та вивчити його фізико-хімічні властивості;
- Визначити каталітичну активність синтезованої нової суперкислоти в реакції дегідратації фруктози до левулінової кислоти.

Розділ 2

Характеристики вихідних речовин, методики синтезу та методи дослідження синтезованих зразків

2.1. Вихідні речовини

Для одержання зразків складних оксидних композицій (xMeO-ySnO_2/Al_2O_3 та ZrO_2–SiO_2–SnO_2) використані наступні вихідні хімічні реактиви:

- хлорид олова, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$(ч);
- октагідрат оксихлориду цирконію, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (х.ч.);
- карбамід, $CO(NH_2)_2$ (ч);
- нітрат алюмінію, $Al(NO)_3 \cdot 9H_2O$ (ч);
- гранульований γ-Al_2O_3 (Кам'янське, Україна);
- нітрат цинку, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.);
- ацетат цинку, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (ч)
- ацетат нікелю, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (ч)
- парамолібдат амонію, $(NH)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (ч);
- нітрат кобальту, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.);
- нітрат магнію, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч);
- тетраетоксисилан, ТЕОС (х.ч);
- гідрооксид натрію $NaOH$ (х.ч.), етиловий спирт, вода дистильована.

У дослідженнях застосовували циклогексан (х.ч.), *н*-бутиламін (х.ч.), соляну кислоту (х.ч.), розчин $AgNO_3$.

Для проведення каталітичного експерименту використовували наступні хімічні реактиви: етанол (98%), метанол (99%), фруктоза (ч), дигідроксиацетон (для синтеза), толуол, оцтовий ангідрид.

2.2. Методики синтезу металоксидних каталізаторів

2.2.1. Синтез каталізаторів для конверсії фруктози до алкіллактатів

2.2.1.1. Синтез *x*SnO_2-Al_2O_3 зразків методом співосадження

Зразки *x*SnO_2-Al_2O_3 (де *x*-масовий вміст SnO_2 у %) з різним атомним співвідношенням ($1 \leq Sn/Al \leq 6$) синтезували методом співосадженням розчинів сполук відповідних металів ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та $Al(NO)_3 \cdot 9H_2O$). Наприклад, для синтезу 20SnO_2-Al_2O_3 (20 мас.% SnO_2) брали 4.56 г $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та 58.5 г $Al(NO)_3 \cdot 9H_2O$, розчиняли в 250 мл дистильованої води та додавали 263 мл 1М розчину NaOH (еквімолярна кількість), при цьому pH ~ 7÷8. Утворену суміш перемішували при постійній температурі 60 °C 1 годину та витримували 24 години при кімнатній температурі. Після промивання водою, для видалення хлорид-іонів, відфільтровували суміш. Одержаний осад висушували у відкритій скляній чаші при 110 °C. В подальшому висушений зразок нагрівали до 550 °C та витримували при цій температурі 2 години.

2.2.1.2. Синтез *x*SnO_2/MeO зразків методом просочування різних носіїв.

Зразки змішаних оксидів синтезували методом просочування носія водним розчином хлориду стануму. MeO – це носії, такі як: гранульований γ-Al_2O_3 (ТВД «Каталізатор», Кам'янське, Україна), кремнезем SiO_2 (КСКГ, виробництво Китай), змішані оксиди MgO-ZrO_2 та ZrO_2-TiO_2 [28, 116]. Для одержання зразка, наприклад 20SnO_2/MeO, з 20% SnO_2, 2 г $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ розчиняли в 11 мл дистильованої води та змішували з 10 г фракції носія (ø = 1.0÷2.0 мм), попередньо прожареного при 250 °C, 2 години, та витримували під вакуумом 15 хв. Далі висушували на повітрі з поступовим зростанням температури до 120 °C та після витримували впродовж 1 годину при цій температурі. Висушений зразок прожарювали при 550 °C протягом 2 годин.

2.2.1.3. Синтез *y*MeO-*x*SnO_2/Al_2O_3 зразків методом просочування γ-Al_2O_3.

Всі зразки позначали як *y*MeO-*x*SnO_2/Al_2O_3, де *x* та *y* – масовий відсоток нанесеного оксиду на носій.

Зразки каталізатору синтезували методом просочування гранульованого γ-Al_2O_3 водним розчином солей $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та $(NH)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Для одержання зразку, наприклад, з масовим вмістом SnO_2 20% та ZnO 5% необхідно 4.6 г $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та 1.8 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на 10 г гранул γ-Al_2O_3. Солі були розчинені у 11 мл дистильованої води, щоб для просочування 1 г Al_2O_3 використовувалося 1.1 г рідкої фази. Для просочування використовували носій γ-Al_2O_3 з фракцією 0.5÷2.0 мм, який було попередньо витримано при 250 °C, 2 год. Одержаний зразок витримували під вакуумом 1 годину, після цього його піддавали термообробці при 120 °C впродовж 12 годин. Після висушування зразок прожарювали при 550 °C протягом 2 годин. Аналогічним способом допували зразки солями $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ та $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

2.2.2. Синтез каталізаторів для конверсії фруктози до левулінової та мурашиної кислот золь-гель методом.

Серію оксидних зразків з різним атомним співвідношенням Zr:Si:Sn синтезували золь-гель методом. Як вихідні речовини використовували октагідрат оксихлориду цирконію ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), тетраетоксисилан (ТЕОС), пентагідрат хлорид олова ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$), та карбамід ($(NH_2)_2CO$). Для попереднього гідролізу ТЕОС змішували з водно-етанольним розчином зі співвідношенням ТЕОС:C_2H_5OH:H_2O = 15:8:77 мас.%, в присутності 1М розчину HCl. Одержаний розчин додавали до водного розчину оксихлориду цирконію та хлориду олова. Для запобігання швидкого осадження гідроксидів металів в розчин додавали трикратний надлишок карбаміду та витримували впродовж 2 діб при температурі 93 °C. Утворені гелі промивали водою, висушували (120 °C) та прожарювали

2 години при 750 °С. Зразки ZrO_2–SiO_2–SnO_2 позначали як $Zr_xSi_ySn_z$, де *x, y* та *z* атомне співвідношення катіонів, виражене у відсотках.

2.3. Дослідження зразків каталізаторів фізико-хімічними методами

2.3.1. Термічний аналіз

Термічний аналіз - метод дослідження фізико-хімічних та хімічних перетворень речовин під впливом підвищення температури. Зразок зазвичай знаходиться в твердому стані, а зміни, які відбуваються при нагріванні, включають плавлення, фазовий перехід, сублімацію та розкладання [117]. В залежності від параметра, який визначається, виділяють декілька різновидів термічного аналізу:

Термогравіметричний аналіз (ТГА) - вимірювання зміни ваги зразка під час його нагрівання або охолодження у різних типах середовищ (вакуумі, в інертному, специфічному реакційному (кисень, водень)), з наступним аналізом форм відповідних залежностей: ТГ - це інтегральна крива і ДТГ – це диференціальна крива [118].

Диференціально-термічний аналіз (ДТА) використовується для реєстрації теплових ефектів, які виникають при фізико-хімічних процесах в речовині, під час запрограмованої зміни температури. В результаті для досліджуваного зразка $T_{зр}$ та інертної стандартної системи, яка має високу теплопровідність (еталона) $T_{ет}$, змінюється та фіксується різниця температур ΔT. Величина $\Delta T = f(T_k)$ (де T_k – температура калориметра), яка і є результатом ДТА. Якщо всередині зразка відбувається ендотермічний процес, то температура зразка буде відставати від температури еталону і буде спостерігатись мінімум на кривій ДТА. Навпаки, якщо процес екзотермічний, то температура зразка перевищить температуру еталону, і на кривій спостерігатись максимум. За одержаними результатами визначають черговість перетворень у речовині, а також кількість і склад

проміжних продуктів. На чутливість методу впливає маса зразка, швидкість зміни температури, розмір його частинок та ін. Точність вимірювання прибору складає 0.2÷0.3 % [119].

Термічні дослідження синтезованих yMeO-$x$$SnO_2$/$Al_2O_3$ та ZrO_2–SiO_2–SnO_2 зразків здійснювали на серійному дериватографі Q–1500D (Угорщина) в інтервалі температур 15-1000 °С з використанням платинового тиглю. Швидкість нагрівання зразків складала 10 °С $хв^{-1}$.

2.3.2. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз – фізичний метод для дослідження фазоутворення в матрицях каталізаторів [120]. Цей метод використовується для визначення структури речовини (кристалічної або аморфної) та ідентифікації її за просторовою організацією [121].

Кожна фаза полікристалічного матеріалу створює унікальну дифракційну картину тому має свій набір міжплощинних відстаней (d) та кутів між відповідними частинами. Рентгенівські промені дифрагують з набором брегівських кутів θ, які характерні тільки для даної фази, та відносних інтенсивностей дифракційних відбиттів. Дифракційну картину для багатофазного зразка можна представити як суперпозицію дифракційних картин окремих фаз. За розташуванням максимумів на дифрактограмі визначають кути α та, враховуючи залежність Вульфа-Брегга, знаходять міжплощинні відстані d (2.1):

$$n\lambda = 2 \cdot d \sin\theta, \qquad (2.1)$$

де n – порядок дифракційного максимуму, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінення, d - міжплощинна відстань, що створює дифракцію [121]. Експериментальні значення d, отримані в результаті рентгенофазового аналізу, порівнюють з відомими наборами даних проб та інтенсивності дифракційних максимумів. Метод дифрактометрії застосовано, щоб одержати реалістичну картину щодо фазового складу та структури синтезованих yMeO-$x$$SnO_2$/$Al_2O_3$ та

ZrO_2–SiO_2–SnO_2 зразків. При цьому геометрія фокусування рентгенівських променів за Бреггом-Брентано виконана за допомогою дифрактометра ДРОН 4-07 (ОАО НПП «Буревестник»). Рентгенівський пучок, який сформований системою щілин із фокусу трубки потрапляє на зразок, який встановлено під кутом θ, відбивається від фрагментів гратки зразка і далі реєструється сцинтиляційним лічильником під кутом 2θ по відношенню до напрямку первинного рентгенівського променю. При проведенні експерименту застосовують рентгенівські трубки з мідним анодом, а для монохроматизація рентгенівського променю – нікелеві фільтри.

2.3.3. Адсорбційні характеристики

Адсорбція - це процес, який передбачає накопичення речовини у молекулярних формах у більш високих концентраціях на поверхні. Ізотерма-крива, яка показує залежність адсорбції від тиску адсорбату при сталій температурі T = const, подана у вигляді a = F(p). Ця залежність дозволяє одержати таку інформацію, як: наявність та розмір пор в матриці зразка, визначити об'єм адсорбційного простору, розрахувати величину їх питомої поверхні та ін [122].

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для синтезованих yMeO-$x$$SnO_2$/$Al_2O_3$ та ZrO_2–SiO_2–SnO_2 зразків реєстрували на установці Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Analyzer. Програмне забезпечення приладу включає набір стандартних схем розрахунків: визначення поверхні пор за методом Брунауера, Еммета та Теллера (БЕТ), розподілу пор за об`ємом та площею їх поверхні, а також визначення загального об`єму пор та об`єму мікропор за рівнянням Дубініна-Радушкевича та ін.

Для точного визначення адсорбційної здатності матеріалу потрібно мати інформацію щодо розподілу пор за їхнім радіусом. Цю залежність можна визначити шляхом аналізу форми ізотерм адсорбції або десорбції за допомогою

теорії капілярної конденсації, при цьому розрахунок здійснюється за допомогою рівняння Томпсона-Кельвіна (2.2):

$$\ln(p/p_s) = -\frac{2\gamma V_1}{r_m RT}, \qquad (2.2)$$

де p/p_s – відносний тиск пари, що знаходиться у рівновазі з меніском, який має радіус кривизни r_m; γ та V_l – поверхневий натяг та молярний об'єм рідкої адсорбованої речовини, відповідно; R – газова стала, T – температура.

Для визначення розподілу пор за розмірами для конкретного адсорбенту використовують метод Барретта-Джойнера-Халенди (BJH) та DFT, заснований на рівнянні Томпсона-Кельвіна. Радіус розподілу пор обчислюється за допомогою десорбційної гілки ізотерми (2.3):

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} C_j A_{pj}, \qquad (2.3)$$

де V_{pn} – об'єм десорбованого рідкого адсорбату; R_n – функція, що залежить від радіусу пор; Δt_n – товщина фізично адсорбованого шару адсорбату; A_p – середня площина пори; C – константа. Як правило, цей метод використовують для дослідження пор циліндричної форми [123].

У багатьох випадках для характеристики пористої структури матеріалу виправданим є використання середнього радіусу пор. Цей радіус обчислюється на основі об'єму пор та питомої поверхні. При цьому припускається, що матеріал є однорідним за пористістю, розміром і геометрією пор, тобто пори не пов'язані між собою. Для циліндричних пор визначення середнього діаметра виконується за допомогою рівняння Гурвіча (2.4):

$$d = \frac{4V}{S_{пит}}, \qquad (2.4)$$

де V – сумарний об'єм пор; $S_{пит}$ – питома поверхня, визначена за методом БЕТ.

2.3.4. Електронна мікроскопія

Скануючий (растровий) електронний мікроскоп (CEM) – прилад, за допомогою якого можна одержати зображення поверхні зразка з високою роздільною здатністю [124]. Скануючий електронний мікроскоп (SEM) використовує сфокусований промінь високоенергетичних електронів для створення різноманітних сигналів на поверхні твердих зразків. За допомогою сигналів, які одержали від взаємодії електронів із зразком, можна дізнатись інформацію про зразок, таку як: зовнішня морфологія (текстура), хімічний склад і кристалічна структура та орієнтацію матеріалів, з яких складається зразок. У більшості програм інформація збирається на вибраній ділянці поверхні зразка, і генерується двовимірне зображення, яке відображає просторові варіації цих властивостей. Ділянки шириною приблизно від 1 см до 5 мікрон можуть бути зображені в режимі сканування за допомогою традиційних методів SEM (збільшення в діапазоні від 20-кратного до приблизно 30 000-кратного, просторова роздільна здатність від 50 до 100 нм). Залежно від режиму роботи растрового електронного мікроскопа (режим відбитих електронів або режим вторинних електронів), характеристики сигналу, що реєструється, відрізняються. У режимі вторинних електронів добре видно морфологію поверхні зразка, тоді як в режимі відбитих електронів рельєф менш помітний, але інтенсивність сигналу зростає зі збільшенням середнього атомного номера елемента в області, що генерує цей сигнал. Для аналізу морфології синтезованих yMeO-$x$$SnO_2$/$Al_2O_3$ зразків використовували скануючий електронний мікроскоп (SEM JSM6490 LV, JEOL, Японія) з інтегрованою системою для аналізу електронного мікрозонда INCA Energy на основі енергодисперсних та дисперсійних спектрометрів по довжині хвилі (EDS + WDS, OXFORD, Великобританія), при цьому використовувалася система з каналом HKL.

Просвічуюча електронна мікроскопія (TEM) — це аналітичний метод, який використовується для візуалізації найдрібніших структур у речовині [125]. На відміну від оптичних мікроскопів, які покладаються на світло у видимому

спектрі, ТЕМ може виявити деталі в атомному масштабі, збільшуючи нанометрові структури до 50 мільйонів разів. В цьому методі для створення зображення використовується електронний промінь високої напруги. Електронна гармата, яка знаходиться у верхній частині ТЕМ, випускає електрони, які проходять через вакуумну трубку мікроскопа. Замість скляної лінзи, що фокусує світло (як у випадку світлових мікроскопів), ТЕМ використовує електромагнітну лінзу, яка фокусує електрони в дуже тонкий пучок. Надалі цей промінь проходить крізь зразок, який є дуже тонким, і електрони або розсіюються, або потрапляють на флуоресцентний екран у нижній частині мікроскопа. На екрані з'являється зображення зразка з різними частинами, які відображаються різними відтінками відповідно до його щільності. Потім це зображення можна вивчати безпосередньо в ТЕМ або фотографувати.

Морфологію частинок прожарених ZrO_2–SiO_2–SnO_2 зразків спостерігали за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ТЕМ) (JEM-1200 EX (JEOL, Японія)). Середній розмір частинок оцінювали за мікрофотографіями ТЕМ за допомогою стандартного програмного забезпечення (ImageJ).

2.3.5. УФ-спектроскопія

Спектрофотометрія — це кількісне вимірювання поглинання/пропускання або відбиття матеріалу як функції довжини хвилі. Незважаючи на назву UV-*Vis*, діапазон довжин хвиль, який зазвичай використовується, коливається від 190 нм до 1100 нм у ближньому інфрачервоному діапазоні [[126]]. Шляхом вимірювання інтенсивності світла, яке проходить через зразок, по відношенню до інтенсивності світла через контрольний зразок, вимірюється ступінь поглинання світла досліджуваного матеріалу. Цю техніку можна використовувати для різних типів зразків, включаючи рідини, тверді речовини, тонкі плівки та скло. Спектри дифузного відбиття UV-*Vis* синтезованих yMeO-$x$$SnO_2$/$Al_2O_3$ та ZrO_2–SiO_2–SnO_2 зразків реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 40,

який оснащений камерою з розсіяним відбиванням та інтегруючою сферою (Labsphere RSA-PE-20), або за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-2450 в діапазоні 200–700 нм. Перед кожним експериментом зразки ущільнювали в тримачі для зразків, щоб отримати товщину зразка ≈2 мм. Щоб визначити ширину забороненої зони E_0, спектри відбиття були перераховані до спектрів поглинання за формулою Кубелка-Мунка, $F = (h\nu(1 - R)^2/2R)^{1/2}$. Значення E_0 визначали з майже лінійного довгохвильового сегмента ділянки смуги поглинання, екстрапольованого на перехоплення з абсцисою. Матеріалом, який використовували для порівняння, був MgO або $BaSO_4$.

2.3.6. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS) — поверхнево-чутливий неруйнівний метод, який зазвичай використовується для аналізу зовнішніх ~10 нм (~30 атомних шарів) природних і штучних матеріалів [127]. XPS зазвичай використовується для визначення: а) складу поверхонь матеріалів (ідентифікація елементів), відносної кількості цих компонентів на поверхнях (напівкількісний аналіз) і б) хімічного стану полівалентних іонів шляхом вимірювання енергії зв'язку елементів, що пов'язано з природою та міцністю їх хімічних зв'язків. XPS використовується для характеристики поверхонь різноманітних матеріалів, таких як неорганічні сполуки (мінерали), напівпровідники, органічні сполуки, а також тонкі плівки та покриття на природних і штучних матеріалах [128]. XPS використовується для досліджень поверхневих процесів, таких як сорбція, каталіз, окислювально-відновний процес, розчинення/осадження, корозія та реакції типу випаровування/осадження. Майже завжди склад поверхні та хімічний склад матеріалів, виміряний на рівні кількох атомних шарів (~10 нм), відрізняється від складу «в об'ємі», визначеного такими методами, як енергодисперсійна спектрометрія (EDS). Кінетична енергія випущеного електрона пов'язана з енергією зв'язку кожного електрона, і оскільки атоми

мають кілька орбіталей у різних енергетичних станах, результуюча відповідь буде діапазоном випущених електронів з різними енергіями зв’язку (і кінетичною енергією), таким чином створюючи XPS спектр. Рентгеноелектронні спектри синтезованих ZrO_2-SiO_2-SnO_2 зразків отримували за допомогою установки UHV-Analysis-System (SPECS, Німеччина), обладнаної напівсферичним аналізатором PHOIBOS 150 (рентгенівське MgKα-випромінювання з E = 1253.6 eB, P_{max} = 100 W). Енергетичну шкалу спектрометра калібрували за допомогою еталонних зразків золота і міді. Ефекти поверхневого заряду зразків враховували, використовуючи результати вимірів енергії зв'язку C1s-остовних електронів від вуглеводневих адсорбатів (її значення приймали рівним 284.6 eB).

2.3.7. ЯМР-спектроскопія

Спектрометрія ядерного магнітного резонансу вуглецю-13 (^{13}C ЯМР) - це метод аналізу, який використовується для вивчення магнітних властивостей ядер вуглецю-13 в зразках. За допомогою цього методу можна отримати важливу інформацію про хімічну структуру і конформацію молекул органічних сполук [129].

Основні принципи ^{13}C ЯМР визначаються ядерним магнітним моментом ядра ^{13}C і його взаємодією з електромагнітним полем. Коли зразок піддається зовнішньому магнітному полю і опромінюється радіочастотними хвилями, відбувається ядерний магнітний резонанс. Ядра ^{13}C, що знаходяться в різних хімічних середовищах, реагують на резонанс при різних хімічних зсувах (хімічних зсувів частоти), що дозволяє отримувати інформацію про хімічні групи і їх молекулярні середовища.

Спектри ^{13}C ЯМР відображають різні сигнали, які можна ідентифікувати та присвоїти конкретним вуглецевим атомам у зразку. Інтенсивність сигналів вказує на кількість вуглецевих атомів в конкретному молекулярному середовищі.

Дані ^{13}C ЯМР спектроскопії (“Bruker Avance-400” спектрометр, Karlsruhe, Germany) використовували для розрахунку конверсії фруктози та селективності за продуктами, що докладно буде описано в розділі 2.4. Методика каталітичного експерименту.

Твердотільний ЯМР дає інформацію про локальне середовище таких елементів як кремній, станум тощо в структурах синтезованих зразків. Причиною труднощів з використанням твердих тіл є їх неоднорідність [130]. При проходженні через стандартний ЯМР, взаємодії розширення ліній не можуть бути видалені швидким рухом молекул, що призводить до того, що лінії розширюються на сотні до тисяч герц на відміну від менш ніж 0.1 Гц у розчині при використанні $I = 1/2$ спінового ядра. Корисна інформація при цьому втрачається. Для подолання взаємодії розширення ліній та досягнення корисної пікової роздільної здатності використовують процес, відомий як магічний кут спінінг (MAS), де зразок нахиляється під певним кутом[131].

Монорезонансні спектри MAS ЯМР на ядрах ^{119}Sn (149 МГц) та ^{29}Si (79.5 МГц) синтезованих $ZrO_2–SiO_2–SnO_2$ реєстрували на спектрометрі Bruker Avance 400 з обертанням ротора (7 кГц) під “магічним” кутом.

2.3.8. Газова хроматографія

Газова хроматографія (ГХ) — це метод аналізу, який використовується для розділення та ідентифікації компонентів сумішей газів чи рідинних парів. Основна ідея полягає в розмежуванні речовин за допомогою їхньої різниці в розподілі між стаціонарною фазою (наприклад, заповненою в трубках) і мобільною фазою (газом-носієм). ГХ широко використовується в хімічних, біологічних, фармацевтичних та інших галузях для аналізу зразків [132].

Основні елементи газової хроматографії:

Колона: це трубка, заповнена стаціонарною фазою, яка служить для розділення компонентів суміші. Стаціонарна фаза може мати різні хімічні властивості, що дозволяє розділяти різні класи сполук.

Напір газу: Мобільна фаза, зазвичай газ-носій, прокачується через колону. Це може бути гелій, азот, водень чи інший газ.

Детектор: Виявляє компоненти, які виходять з колони, і генерує сигнал, який потім може бути проаналізований. Різноманітні типи детекторів використовуються в ГХ, такі як теплопровідність, іонізації, флюоресценції, мас-спектрометричні, і деякі інші.

Процес ГХ включає в себе інжекцію зразка в колону, розділення компонентів в колоні, і детекцію та реєстрацію сигналу. Час, який компоненти витрачають на проходження колоною, залежить від їхньої взаємодії зі стаціонарною фазою та іншими факторами.

Методом газової хроматографії (Agilent 7820A) з 25 м капілярною колонкою (HP-5) та детектором FID було проаналізовано склад продуктів конверсії дигідроксиацетону.

2.3.9.Рідинна хроматографія

Метод рідинної хроматографії (РХ) – це аналітичний метод, який використовується для розділення, ідентифікації та кількісного визначення компонентів речовини у зразках. Застосовується у різних галузях, таких як фармацевтика, хімічна промисловість, біохімія, харчова промисловість та інші. Цей метод базується на принципі розподілу речовини між стаціонарною і рухомою фазами, де кожен компонент зразка взаємодіє з обома фазами і має свою унікальну рухомість, що призводить до їх розділення.

Основні компоненти системи рідинної хроматографії включають стаціонарну фазу, рухому фазу, детектор і систему керування. Стаціонарна фаза може бути різноманітною, наприклад, силікагелем для нормальної фази чи оберненим

фазовим матеріалом, якщо застосовується обернена фаза. Рухома фаза це рідинний розчинник, який переносить зразок через стовпчик чи площину стаціонарної фази. Детектор реєструє розділені компоненти, а система керування контролює умови аналізу.

У нормальній фазі РХ, стаціонарна фаза має афінітет до полярних сполук, тоді як рухома фаза є менш полярною. У зворотній фазі ці властивості обертаються. Важливою характеристикою є вибір стаціонарної та рухомої фази, оскільки це визначає, як саме відбудеться розділення компонентів зразка.

Методи детекції включають ультравидиму та флуоресцентну детекцію, мас-спектрометрію, кондуктометрію та інші. Обираючи конкретний детектор, аналітики можуть визначити специфічні компоненти зразка з високою чутливістю та специфічністю.

Однією з переваг РХ є його висока чутливість та здатність розділяти компоненти у складних зразках. Автоматизація систем РХ дозволяє виконувати велику кількість аналізів за короткий період часу. Велика розподільна здатність РХ дозволяє розділяти більшу кількість компонентів, що робить його ефективним для дослідження складних сумішей.

Практичні застосування РХ охоплюють аналіз якісний і кількісний, виявлення домішок, визначення ступеня чистоти речовин, визначення концентрацій лікарських препаратів та багато інших областей. Цей метод інтенсивно розвивається, і нові технології та методики РХ постійно вдосконалюються для забезпечення точності та надійності результатів аналізу.

2.3.10. Вимірювання параметрів кислотності та основності синтезованих зразків

Силу кислотних та основних центрів на поверхні всіх синтезованих SnO_2-вмісних оксидів оцінювали як функцію H_0 і H_- за допомогою набору індикаторів Гаммета [133]. Зразки перед експериментом витримували при температурі 300°C протягом 1 години, після чого їх охолоджували до кімнатної температури в

ампулах, позбавлених вологості. Кожен індикатор, у вигляді 0.1% розчину в циклогексані, контактував з термічно обробленими зразками оксидної матриці, під час чого протягом 3÷5 хвилин фіксували зміну кольору. Якщо проявлявся колір, аналогічний кольору кислотної форми індикатора, то для поверхні зразка значення функцій H_0 чи H_- вважали як рівні або більші за їх абсолютні значення.

Для визначення загальної концентрації кислотних або основних центрів на поверхні синтезованих SnO_2-вмісних зразків використовували метод зворотного титрування розчину н-бутиламіну чи бензойної кислоти за участі бромтимолового синього як індикатора [134]. До 100 мг досліджуваних зразків додавали 10 мл 0.05 М розчину н-бутиламіну в циклогексані. Після цього, протягом 30 хвилин, суміш перемішували на магнітній мішалці, та брали 5 мл проби розчину для титрування 0.05 М розчином соляної кислоти. Таким чином проводили визначення кількості вільного аміну у розчинах шляхом розрахунку відмінності між початковим показником та значенням, знайденим після адсорбції.

Для оцінки розподілу кислотних центрів за їх силою використовували наступний метод. До 100 мг прожареного при 300 °С каталізатору додавали розчини (3 мл) н-бутиламіну в циклогексані різної концентрації, включаючи відповідний індикатор, та спостерігали за зміною кольору. По об'єму розчину н-бутиламіну, який додавали до моменту знебарвлення розчину з індикатором, визначали концентрацію кислотних центрів, що функціонально близькі або менш кислотні, ніж кислотність конкретного індикатора ($[BH^+]_{інд}$). Цю процедуру застосовували однаково для всіх індикаторів, а потім, враховуючи відмінність у значеннях $[BH^+]_{інд}$, визначали концентрацію центрів із визначеним рівнем кислотності.

2.4. Методика каталітичного експерименту.

2.4.1. Конверсія фруктози до алкіллактатів в стаціонарному режимі.

2.4.1.1. Конверсія фруктози до етиллактату в стаціонарному режимі.

До тестування були залучені каталізатори $x$$SnO_2$/MeO, які синтезовані за методикою 2.2.1.2.

Склад використаної реакційної суміші: 13 мас.% розчин фруктози в зневодненому етанолі (99.2 об.%).

В автоклавний реактор (25 мл) поміщали 10 г 13 мас.% розчину фруктози в етанолі та різну кількість каталізатора $x$$SnO_2$/MeO. Реакцію проводили при 160 °C 3 год при обертанні автоклава зі швидкістю 60 об/хв. Після закінчення процесу автоклав швидко охолоджували до кімнатної температури для закінчення експерименту, продукт відділяли від гранул каталізатора фільтруванням.

2.4.1.2. Конверсія фруктози до метиллактату в стаціонарному режимі.

Для тестування використовували каталізатори $x$$SnO_2$–$Al_2O_3$ та yMeO-$x$$SnO_2$/$Al_2O_3$, які синтезовані за методиками 2.2.1.1 та 2.2.1.3.

Склад використаної реакційної суміші: 13 мас.% розчин фруктози в водному розчині метанолу (H_2O : CH_3OH = 20 : 80).

В автоклавний реактор (25 мл) поміщали 10 г 13 мас.% розчину фруктози в метанолі та 0.68 г каталізатора $x$$SnO_2$-$y$MeO/$Al_2O_3$. При використанні каталізаторів $x$$SnO_2$–$Al_2O_3$ або $x$$SnO_2$/$Al_2O_3$ до вихідного розчину фруктози в метанолі додавали 3 мг K_2CO_3 (0.03 мас.%). Реакцію проводили при 160 °C 3 год при обертанні автоклава зі швидкістю 60 об/хв. Після закінчення процесу автоклав охолоджували, а продукт відділяли від гранул каталізатора за допомогою фільтрування.

2.4.1.3. Конверсія фруктози до метиллактату в проточному режимі

До тестування залучені каталізатори xSnO$_2$/MeO та xSnO$_2$-yMeO/Al$_2$O$_3$, які синтезовані за методиками 2.2.1.2 та 2.2.1.3. Схема каталітичної установки з реактором проточного типу представлена на рис. 2.1.

Склад використаної реакційної суміші: 1.6-9.5% розчин фруктози у 80 мас.% водному розчині метанолу. Якщо як каталізатор використовували xSnO$_2$/MeO, то до вихідного розчину додавали K$_2$CO$_3$ (0.03 мас.%).

В сталевий реактор діаметром 8 мм (рис. 2.1) завантажували 3 см^3 (1.7 г) каталізатора. Розмір часток каталізатора був 0.5-2 мм. Реакцію проводили в потоці аргону (15 мл/хв) у діапазоні температур 160-190 °С та тиску 3 МПа. Реакційну суміш для контакту з шаром розігрітого каталізатора подавали через капіляр за допомогою препаративного насосу Waters-590 з навантаженням на каталізатор 0.5-3 ммоль C$_6$H$_{12}$O$_6$/мл$_{кат}$/год при τ = 11–33 хв в залежності від концентрації фруктози у метанолі.

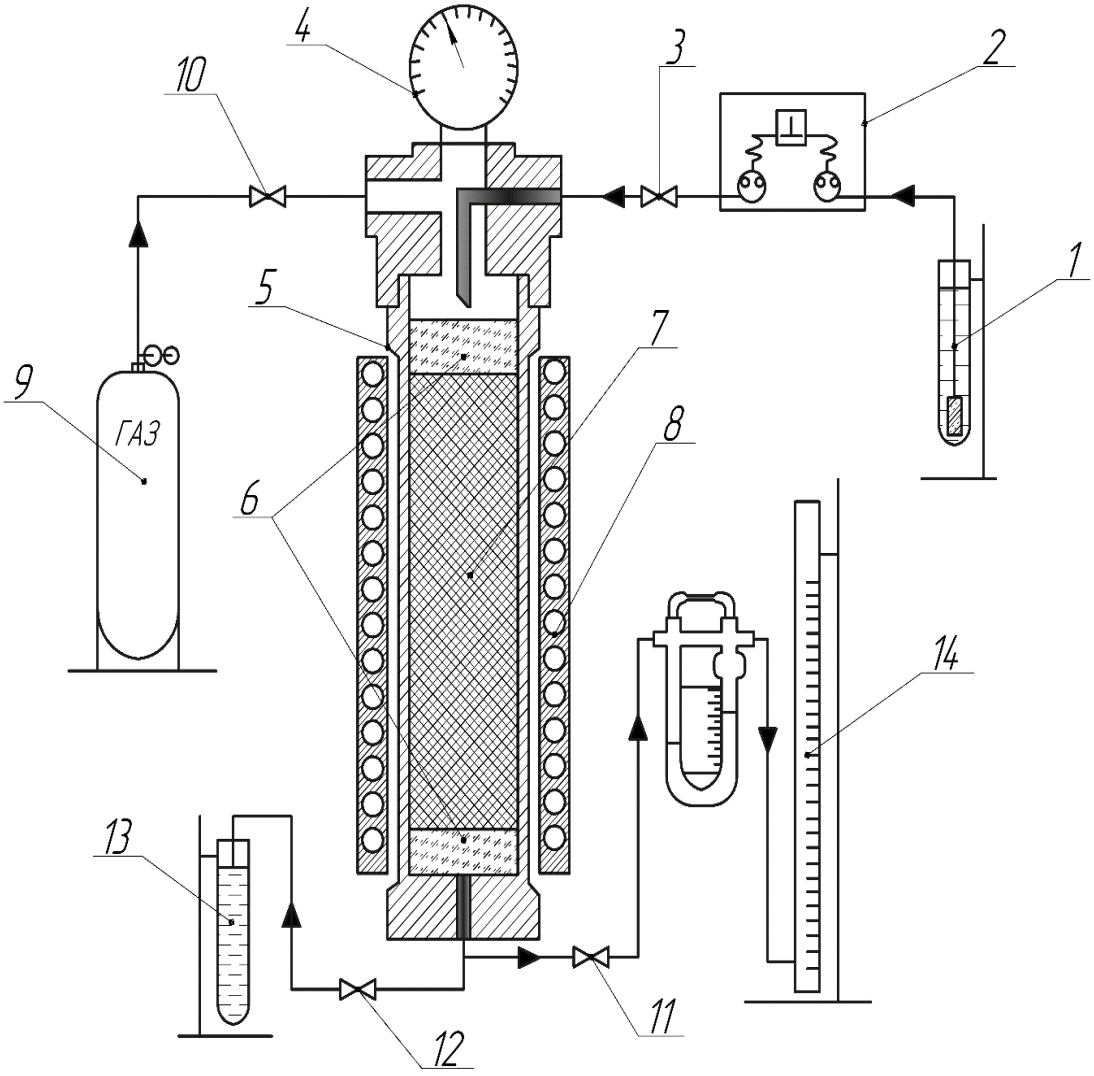


Рис. 2.1. Схема каталітичної установки (1 – вихідний розчин, 2 – насос Waters-590, 3 та 10 – вентилі впуску, 4 – манометр, 5 – сталевий реактор, 6 – кварцовий шар, 7 – шар каталізатору, 8 – нагрівач, 9 – балон з газом, 11 та 12 – засуви випуску, 13 – продукти реакції , 14 – ріометр).

2.4.2. Конверсія фруктози до левулінової та мурашиної кислот в стаціонарному режимі.

Для проведення каталітичної реакції використовували суперкислотний каталізатор ZrO_2–SiO_2–SnO_2, який синтезовано за методикою 2.2.2.1.

Склад використаної реакційної суміші: 20% водний розчин фруктози.

В автоклавний реактор (25 мл) поміщали 2 г фруктози, 10 г води та різну кількість каталізатора ZrO_2–SiO_2–SnO_2. Реакцію проводили в діапазоні температур 160-190 °C протягом 1-5 год при обертанні автоклава зі швидкістю 60 об/хв. Після закінчення реакції автоклав швидко охолоджували, а продукт відділяли від каталізатора фільтруванням через паперовий фільтр (синя стрічка).

2.4.3. Аналіз продуктів каталітичних реакцій

Продукти реакції ідентифікували за допомогою ^{13}C ЯМР спектрів, які були записані на спектрометрі Bruker Avance-400, використовуючи бази даних органічних сполук (SDBS, Національний інститут передових промислових наук і технологій, Японія, www.aist.go.jp). Конверсію фруктози (%) та селективність продукту (моль%) розраховували за спектрами ЯМР ^{13}C при відповідних співвідношеннях площин сигналу попередньо зареєстрували калібрувальні спектри ^{13}C ЯМР еталонних сумішей етилактат:5-гідроксиметилфурфурол: етанол з молярними співвідношеннями 0.5:1:10; 1:1:10; 1:2:10, а також сумішей метиллактат: 5-ГМФ : метанол з заданими мольними співвідношеннями компонентів у 0.5:1:10; 1:1:10 та 1:2:10 для правильного розрахунку отриманих даних.

Для аналізу продуктів реакції перетворення фруктози до левулінової кислоти використовували ВЕРХ (система ВЕРХ Waters; Alliance, MA, USA) з хроматографічною колонкою Aminex HPX-87H (300×7.8 мм, Bio-Rad Laboratories, Inc. Річмонд, Каліфорнія, США), який оснащено детектором коефіцієнта заломлення Waters 2414, автосамплером Waters 717plus та ізократичним насосом HPLC Waters 1515. Умови аналізу наступні: 4M H_2SO_4 як рухома фаза зі швидкістю потоку 0.5 мл/хв при 40 °C. Піки для різних сполук були підтверджені та кількісно визначені за допомогою зовнішніх стандартів.

Для визначення конверсії дигідроксиацетону та селективність продукту (мас.%), використовували метод газової хроматографії, що описано в розділі

2.3.8. Конверсію (X, %) дигідроксиацетону та селективність (S, мас.%) за метиллактатом (МЛ) розраховували на основі хроматограм за відношенням відповідних площин сигналів дигідроксиацетону, метиллактату, метанолу. Селективність за метиллактатом розраховували як відношення площі сигналу метиллактату до суми площин сигналів усіх продуктів. Перед проведенням експерименту отримували хроматограми зразків модельних метанольних розчинів з різними концентраціями метиллактату (3, 6, 9 мас.%) та дигідроксиацетону (1, 3, 6 мас.%), а також отримували калібрувальний спектр суміші метанол : дигідроксиацетон : метиллактат із заданим масовим співвідношенням компонентів 9 : 0.1 : 0.9.

Розділ 3

Альдольна деконденсація фруктози до алкіллактатів

Фруктоза, найпоширеніший моносахарид, розглядається як перспективний вихідний реагент для виробництво алкілалактатів шляхом конверсії її спиртових розчинів з використанням гетерогенних каталізаторів. Зазвичай чисельні дослідження проводять в стаціонарних умовах з використанням сильно розбавлених розчинів фруктози, при цьому для одержання алкілактатів використовують Sn-вмісні цеоліти, синтез яких є дорогим та довготривалим, а вихід цільового продукту є невисоким [58, 88, 99, 135]. Тому дослідження, які представлено в даному розділі, було спрямовано на пошук ефективних каталізаторів, які одержують простим з точки зору методом синтезу, для конверсії концентрованих спиртових розчинів фруктози до етил- та метиллактату. Ці дослідження проводили як в стаціонарному так і в проточному режимах з використанням реактора з нерухомим шаром каталізатора, що є більш прийнятним для промисловості. Умови синтезу каталізаторів та умови проведення каталітичного експерименту описано в розділі 2.

3.1. Розробка методів синтезу змішаних оксидів як каталізаторів конверсії фруктози

В табл. 3.1 наведено склад, текстурні та кислотно-основні характеристики *x*MeO-*y*SnO_2/Al_2O_3 зразків (де *x,y* – масовий вміст оксидів), які були синтезовані за методиками 2.2.1.1, 2.2.1.2 та 2.2.1.3, що детально описані в розділі 2. Змішані оксиди MgO-ZrO_2 та ZrO_2-TiO_2 були синтезовані за методикою, яка детально описана в роботах [116, 30].

Для всіх носіїв спостерігається розвинена поверхня у межах 90–380 $м^2/г$, при середньому діаметрі пор у діапазоні 10–20 нм (табл. 3.1). Дослідження кислотно-основних властивостей зразків вказують на те, що SnO_2 проявляє

властивості слабкого кислотного оксиду ($H_0 = +1.5$) і має низький вміст кислотних центрів на поверхні (0.4 ммоль/г). Крім цього, зразок відзначається невеликою питомою поверхнею у 40 $м^2/г$ та малим об'ємом пор 0.1 $см^3/г$ (табл. 3.1). З таблиці 3.1 видно, що змішаний $MgO\text{-}ZrO_2$ оксид зі співвідношенням Mg:Zr = 4:1 представляє собою сильну тверду основу з $H_- \leq +17.2$ [116], а носій на основі змішаного $ZrO_2\text{-}TiO_2$ оксиду, в якому співвідношення Ti:Zr = 3:1, є амфотерним оксидом, який має на своїй поверхні слабко-кислотні та слабко-основні центри [30].

Таблиця 3.1

Склад, текстурні та кислотно–основні параметри синтезованих зразків

№	Зразок	$S_{пит.}$, $м^2/г$	Об'єм пор V_s, $см^3/г$		$D_{пор}$, нм		$H_0(H_-)_{max}$	$C_{центрів}$, ммоль/г
			BJH	DFT	BJH	DFT		
1	$10SnO_2/MgO\text{-}ZrO_2$	90	0.5	0.5	22	23	+9.3	0.7
2	$5SnO_2/ZrO_2\text{-}TiO_2$	260	0.3	0.3	11	11	+1.5	1.4
3	$20SnO_2/ZrO_2\text{-}TiO_2$	240	0.3	0.3	10	11	+1.5	2.1
4	$10SnO_2/SiO_2$	375	0.95	0.95	10.5	10	-3.0	1.7
5	$20SnO_2/SiO_2$	370	0.95	0.95	10	10	-3.0	2.3
6	$5SnO_2/Al_2O_3$	270	0.7	0.7	8	11	+1.5	1.2
7	$10SnO_2/Al_2O_3$	250	0.7	0.7	11	11	+1.5	1.3
8	$20SnO_2/Al_2O_3$	230	0.6	0.6	10	11	+1.5	1.5
9	$25SnO_2/Al_2O_3$	240	0.6	0.6	10	10	+1.5	1.8
10	$SnO_2\text{-}Al_2O_3$	255	0.5	0.5	7	8	+1.5	1.3
11	$5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$	230	0.6	0.65	8	11	+3.3;+7.2	1.3;0.6
12	$5ZnO\text{-}20SnO_2/Al_2O_3$	150	0.5	0.5	10	13	+3.3	1.3
13	$10ZnO\text{-}5SnO_2/Al_2O_3$	215	0.7	0.7	8	13	+7.2	1.2
14	$5MoO_3\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$	230	0.6	0.6	11	11	+3.3;+7.2	1.3;0.2
15	$5MgO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$	170	0.6	0.55	8	13	+9.3	0.2
16	$0.1MgO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$	195	0.7	0.6	9.5	13	+1.5	1.3
17	$0.3MgO\text{-}20SnO_2/Al_2O_3$	190	0.7	0.6	9.5	13	+1.5	1.2

18	$5CoO\text{-}20SnO_2/Al_2O_3$	135	0.4	0.4	8	12	-	1.4
19	$5NiO\text{-}20SnO_2/Al_2O_3$	160	0.5	0.5	10	12	-	1.4
20	SnO_2	40	0.07	0.1	7	7	+1.5	0.4
21	$\gamma\text{-}Al_2O_3$	290	0.7	0.7	7	10	+3.3	1.2
22	SiO_2	380	0.9	1.0	8	11	-3.0	1.7
23	$MgO\text{-}ZrO_2$	95	0.5	0.5	22	22	+17.2	1.3
24	$ZrO_2\text{-}TiO_2$	260	0.35	0.35	11	11	+1.5;+7.2	0.5;0.7

Дослідження кислотно-основних та текстурних властивостей носія SiO_2 показало, що він є кислотним оксидом з центрами середньої сили ($H_0 \geq -3.0$) та їх високим вмістом на поверхні (1.7 ммоль/г). Також цей носій володіє найвищою, серед досліджуваних зразків, розвинутою питомою поверхнею (380 $м^2/г$).

$\gamma\text{-}Al_2O_3$ як носій має достатньою високу кількість кислотних центрів на поверхні (1.2 ммоль/г) з силою $H_0 \geq +3.3$ та високу питому поверхню 290 $м^2/г$ та об'єм пор 0.7 $см^3/г$.

Нанесення діоксиду олова на оксидні носії призводить до одержання зразків, які виявляють суттєві відмінності у кислотно-основних характеристиках.

При нанесенні SnO_2 на носій $MgO\text{-}ZrO_2$ зменшується основність зразка, порівняно зі значенням чистого носія (з $H_- \leq +17.2$ до $H_- \leq +9.3$). А нанесення різної кількості діоксиду олова (5% та 20%) на носій $ZrO_2\text{-}TiO_2$ змінює його властивості з амфотерного до слабко-кислотного, при цьому значно збільшується концентрація кислотних центрів до 1.4 ммоль/г (для зразку з 5% SnO_2) та до 2.1 ммоль/г (для зразку з 20% SnO_2).

Нанесення 10% та 20% SnO_2 на кислотний SiO_2 оксид в цілому не впливає на його кислотно-основні характеристики. Тільки в зразку $20SnO_2/SiO_2$ збільшується кількість кислотних центрів з 1.7 ммоль/г (для чистого SiO_2) до 2.3 ммоль/г.

Збільшуючи кількість SnO_2 від 5% до 20% при нанесенні на $\gamma\text{-}Al_2O_3$, підвищується сила кислотних центрів та їх концентрація, при цьому, суттєво не

змінюються текстурні параметри - питома поверхня, розмір та об’єм пор (табл. 3.1).

Допування $x SnO_2/Al_2O_3$ іншими оксидами металів дає можливість одержати зразки з як кислотними так і основними центрами, а також воно значно впливає на текстурні параметри досліджуваних зразків. Наприклад, при додаванні різної кількості MgO (0.1%-5%) до $x SnO_2/Al_2O_3$, зменшується питома поверхня в межах 25-35%. При цьому, зразок $5MgO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ набуває основних властивостей ($H_0 \geq +9.3$) та в ньому значно зменшується вміст кислотних центрів на поверхні до 0.2 ммоль/г. Аналогічний результат одержується при додаванні CoO та NiO (табл. 3.1). Так, в зразку $5CoO\text{-}20SnO_2/Al_2O_3$ питома поверхня зменшується на 48% порівняно з $20SnO_2/Al_2O_3$, а в зразку $5NiO\text{-}20SnO_2/Al_2O_3$ – на 38%. При цьому кількість кислотних центрів суттєво не змінюється. Треба відмітити, що використання індикаторів Гаммета для визначення максимальної кислотності для зразків з нанесеними CoO та NiO було ускладнено тим, що після термообробки зразки стають кольоровими. Тому визначитись з максимальною кислотністю для цих зразків не вдалось.

Згідно з літературних даних, які наведено в 1 розділі, для ефективного перетворення вуглеводів до алкіллактатів каталізатор повинен мати і кислотні, і основні властивості. Для одержання оптимальних показників вмісту кислотних та основних центрів на поверхні каталізатору, ми варіювали вмістом SnO_2 та ZnO. При допуванні $20SnO_2/Al_2O_3$ оксидом 5%ZnO, питома поверхня одержаного потрійного оксиду зменшується на 35%, а у зразку із вмістом 5% SnO_2 та 10% ZnO питома поверхня майже не змінилась. У зразку $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ також не спостерігаються суттєві зміни питомої поверхні, а розмір та об’єм пор – збільшуються. При цьому відчутно змінились кислотно-основні властивості $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ зразка: максимальна сила кислоти (H_{0max}) знизилась з +1.5 до +3.3, при цьому на поверхні з’явилися основні центри з $(H_-)_{max} = +7.2$. Цей зразок має оптимальний вміст кислотних та основних центрів, 1.3 та 0.6 ммоль/г відповідно.

Згідно термогравіметричного аналізу зразка $20SnO_2/Al_2O_3$ (рис 3.1), конденсація структурних ОН-груп з виділенням води спостерігається до температури 300 °С, а кристалізація SnO_2 відбувається при 450–550 °С.

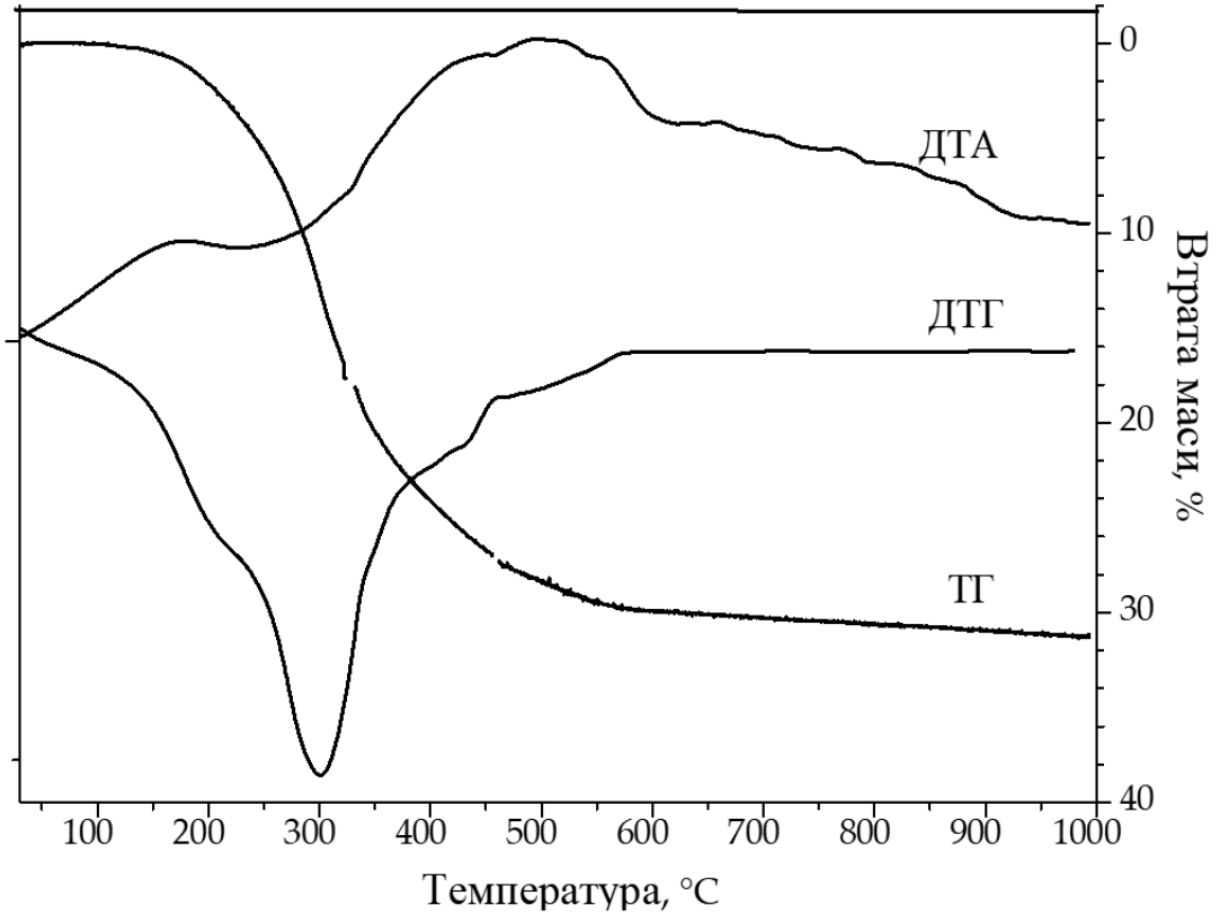


Рис. 3.1. Термограма зразка $20SnO_2/Al_2O_3$, висушеного при 120 °С.

Структурний аналіз методом XRD показав, що зразки з мас. часткою SnO_2 20%, які синтезовані методами співосадження і просочування, є однаково рентгеноаморфними (рис. 3.2). Гало з широким максимумом при $2\theta = 37°$; 46° та 68° для зразка, одержаного просоченням, відносяться до фази γ-Al_2O_3. Це свідчить про високу дисперсність оксиду олова на поверхні γ-Al_2O_3.

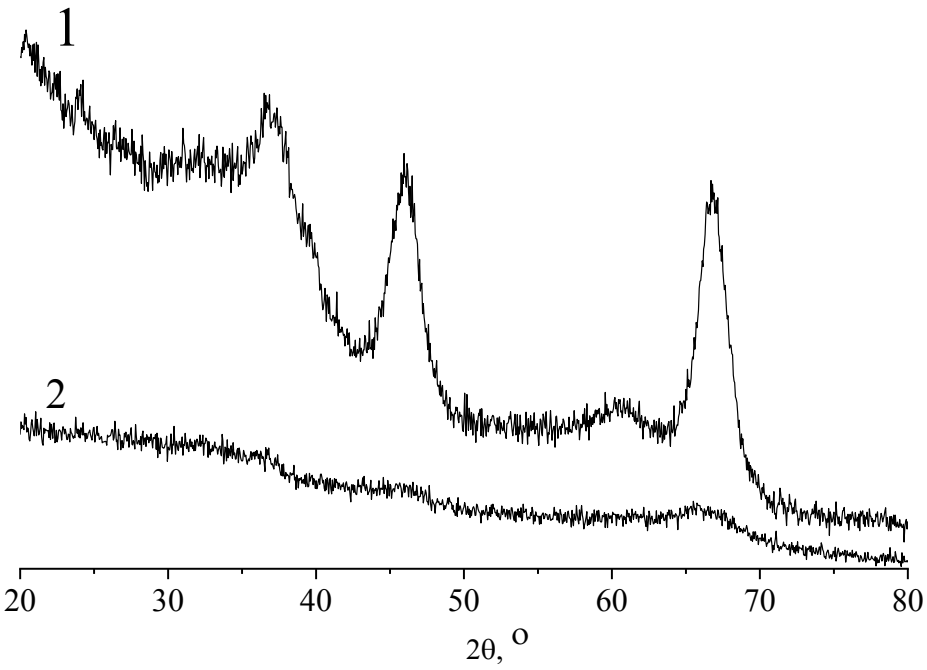
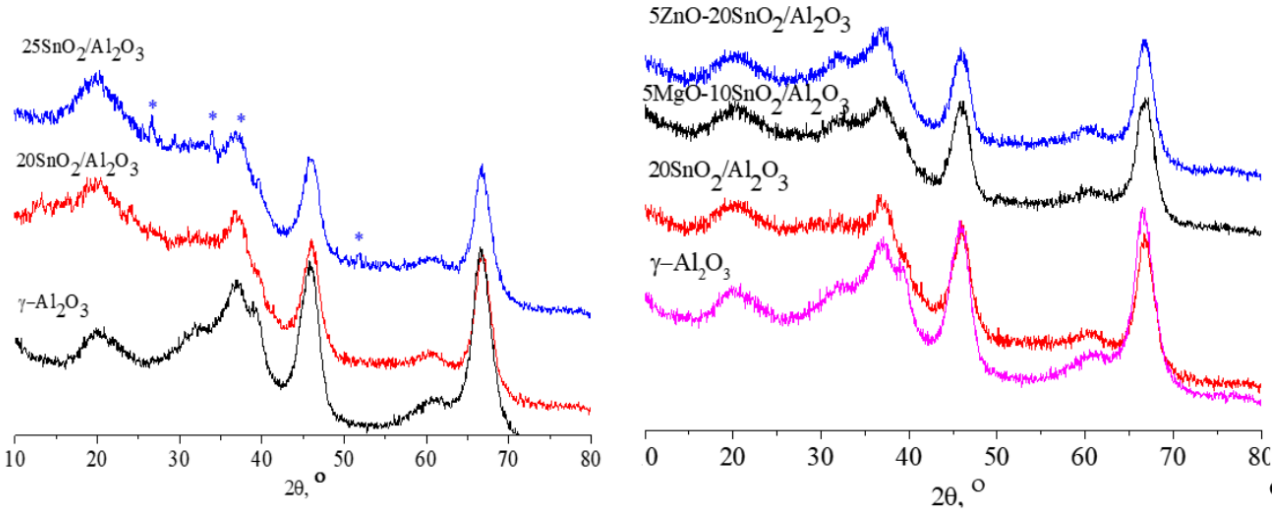


Рис. 3.2. XRD спектри $20SnO_2/Al_2O_3$ (1), який синтезовано методом просочування та $20SnO_2$-Al_2O_3 (2) – методом співосадження

У XRD спектрі зразку $25SnO_2/Al_2O_3$ наявні невеликі піки при $2\theta = 26.6°$; 33.9°; 38.0° та 51.8°, що відповідають тетрагональному SnO_2 (JCPDS 00-041-1445 (каситерит)) (рис. 3.3 а).

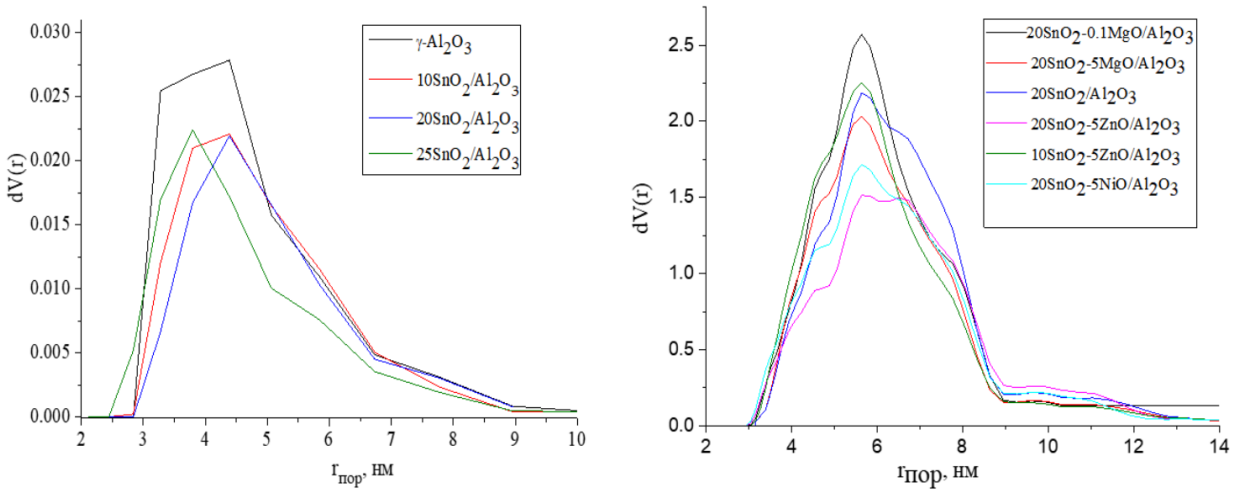


а *б*

Рис. 3.3. XRD спектри $xSnO_2/Al_2O_3$ (а) та $xSnO_2$-yMeO/Al_2O_3 (б).

Як видно з рис. 3.3 (б), відсутність характерних піків, які відповідають нанесеним оксидам SnO_2, ZnO або MgO, вказує на їх дисперсне гомогенне розподілення на поверхні носія.

Після осадження оксиду олова площа поверхні зразків, які нанесені на γ-Al_2O_3, зменшилася (10-18%), що може бути викликано заповненням пор оксиду алюмінію (табл. 3.1). З кривих розподілу пор за розміром (рис. 3.4а), отриманих із гілки ізотерми десорбції за допомогою методу DFT, можна побачити, що осадження оксиду олова на поверхні оксиду алюмінію призводить до зменшення вмісту пор з радіусом 3÷4 нм для зразків $10SnO_2/Al_2O_3$ та $20SnO_2/Al_2O_3$. Водночас спостерігається зменшення вмісту пор з $r \sim 4 \div 5$ нм для зразка $25SnO_2/Al_2O_3$. Додавання ZnO в невеликих кількостях до $20SnO_2/Al_2O_3$ оксиду призводить до зменшення об'єму пор (рис. 3.4 б). Аналогічно з додаванням ZnO, невелика кількість NiO в $20SnO_2/Al_2O_3$ призводить до зменшення об'єму пор. Осадження MgO на поверхні $20SnO_2/Al_2O_3$ не впливає на розмір пор, але об'єм – значно зменшується (рис. 3.4б). В зразку $5CoO\text{-}20SnO_2/Al_2O_3$, через додавання оксиду кобальту, об'єм пор зменшився в 1.5 рази, що свідчить про блокування CoO поверхні $20SnO_2/Al_2O_3$.



а *б*

Рис. 3.4. DFT розподіл пор за розміром зразків SnO_2/Al_2O_3 з різною кількістю нанесеного оксиду олова (а) та додатково допованих оксидами металів (б) (всі зразки прожарені при 550° С, 2 год.).

На рис. 3.5 представлено мікрофотографії поверхні зразка $20SnO_2/Al_2O_3$ за різного масштабу, одержані методом СЕМ. Як видно з мікрофотографій розмір кристалів SnO_2 складає 1–2 μм, які рівномірно розподілені на поверхні оксиду алюмінію.

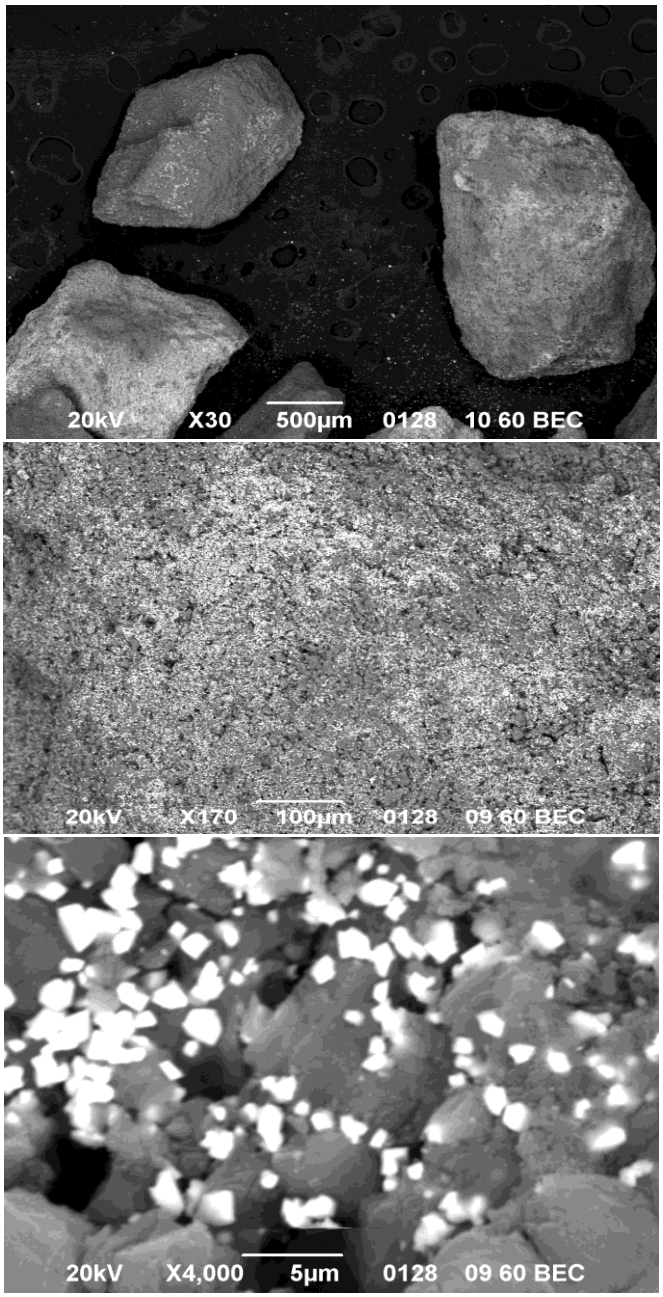
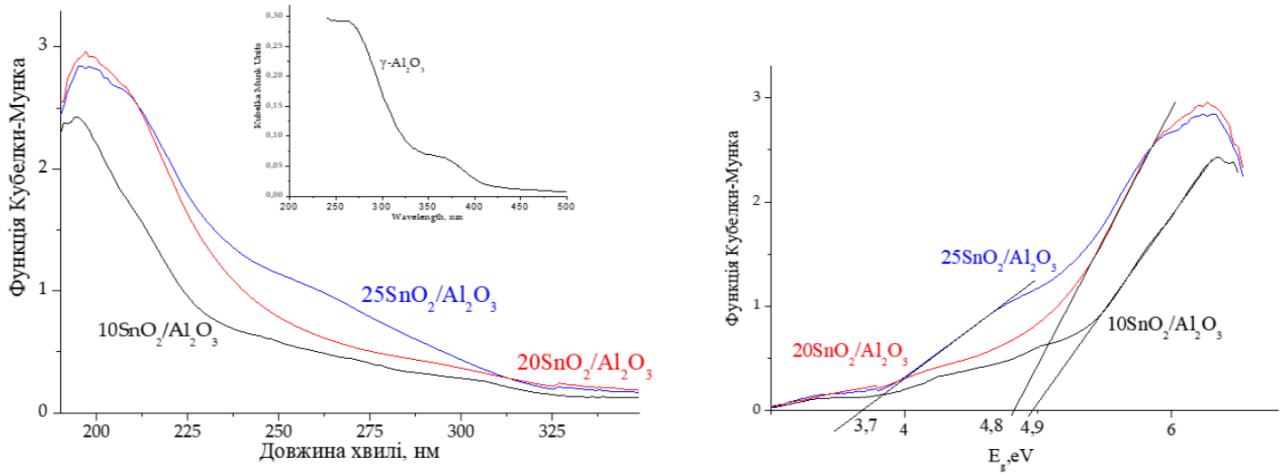


Рис. 3.5. СЕМ мікрофотографії поверхні зразка $20SnO_2/Al_2O_3$ після термообробки при 550 °С, 2 год.

З літературних даних відомо, що іони Sn^{4+} на поверхні нанесених оксидів за своєю будовою можуть бути октаедрично ($^{VI}Sn^{4+}$) та тетраедрично ($^{IV}Sn^{4+}$) координованими, при цьому каталітично активними є тетраедрично координовані іони $^{VI}Sn^{4+}$ [136]. Для визначення координації іонів Sn^{4+} зразки було досліджено за допомогою методу УФ-Vis спектроскопії.

Дані спектроскопії дифузного відбиття $x SnO_2/Al_2O_3$ зразків вказують на присутність в досліджених зразках іонів $^{IV}Sn^{4+}$ та $^{VI}Sn^{4+}$ з різною координацією. Гекса координовані полімерні Sn-O-Sn часточки характерні для SnO_2, які спостерігаються в спектрі зразка $25SnO_2/Al_2O_3$ через плече в області 260 нм, що є ознакою утворення окремої фази SnO_2 (каситерит) (рис. 3.6 а). Однак, для зразків $10SnO_2/Al_2O_3$ та $20SnO_2/Al_2O_3$ максимум інтенсивності спостерігається в області 205÷210 нм, що характеризує ізольовані іони олова $^{IV}Sn^{4+}$ в тетраедричному оточенні аніонами кисню (рис. 3.6 а) [137].



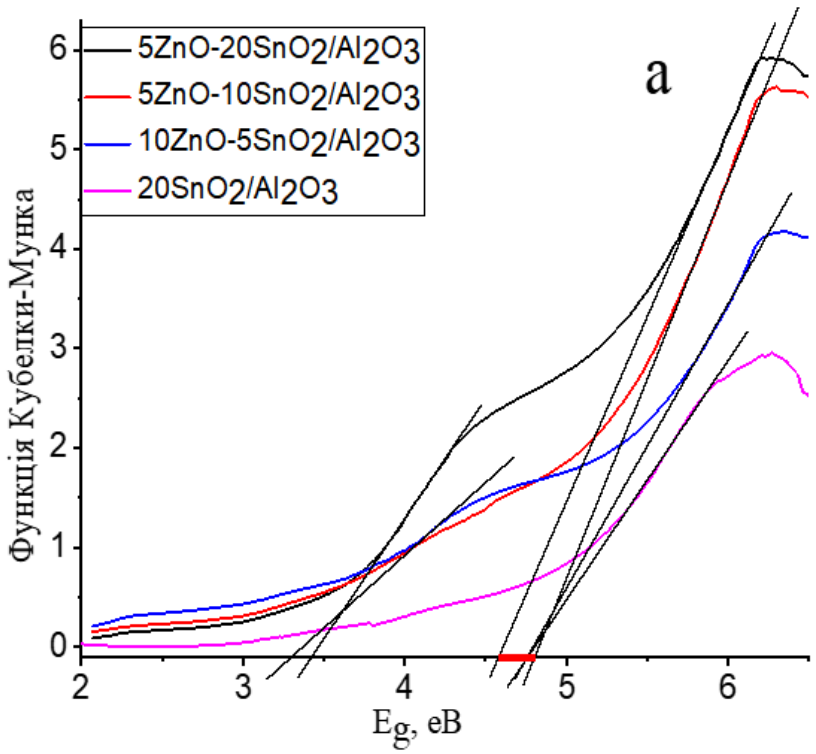
а *б*

Рис. 3.6. UV-Vis спектри дифузного відбиття (*а*) та ширина забороненої зони (*б*) для зразків $x SnO_2/Al_2O_3$ з різним вмістом SnO_2.

Для одержання інформації про розмір частинок SnO_2 використовували формулу Кубелка–Мунка для перерахунку спектрів відбиття. На рис. 3.6 б представлена ширина забороненої зони (E_g) для синтезованих зразків $xSnO_2/Al_2O_3$. Відомо, що значення E_g для SnO_2 складає приблизно 3.55 еВ, тоді як для γ-Al_2O_3 воно становить приблизно 5.25 еВ [137]. У літературі [138,139,140] вказано, що чим більший розмір частинок SnO_2, тим менше значення E_g. Одержані значення E_g для наших зразків знаходяться в інтервалі 3.7−4.9 еВ (рис. 3.6 б), що узгоджується з аналогічними даними в [138, 140]. Отже, зсув E_g до 4.8 еВ

для зразка $20SnO_2/Al_2O_3$ вказує на наявність нанорозмірних часточок SnO_2 з іонами $^{IV}Sn^{4+}$, які поглинають УФ-світло при 200 нм (рис. 3.6).

Далі було проведено дослідження впливу допування SnO_2/Al_2O_3 оксидами різних металів на розмір часток SnO_2. На рис. 3.7 показана ширина забороненої зони для синтезованих зразків $xSnO_2/Al_2O_3$, які були доповані оксидами різних металів. З літератури відомо, що ширина забороненої зони для ZnO становить приблизно 3.4 еВ [141], для MgO – 7.8 еВ [142], для оксиду CoO – 1.6 еВ [143], а для NiO – 3.6 еВ [144]. Як видно з рис. 3.7 (а), зразок $5ZnO–10SnO_2/Al_2O_3$ має ширину забороненої зони E_g = 4.7 еВ, що близько до значення зразка $20SnO_2/Al_2O_3$, який має на поверхні нанорозмірні часточки SnO_2 з іонами $^{IV}Sn^{4+}$. Для зразків, допованих CoO та NiO ширина забороненої зони вказує на наявність на поверхні зразків саме цих оксидів (E_g = 1.8 еВ – для Co-вмісних зразків та E_g = 3.5 еВ – для Ni-вмісних зразків) (рис. 3.7. б). Для $5MgO-10SnO_2/Al_2O_3$ зразка E_g = 3.5 еВ, що свідчить про агломерацію часточок SnO_2 при допуванні оксидом магнію.



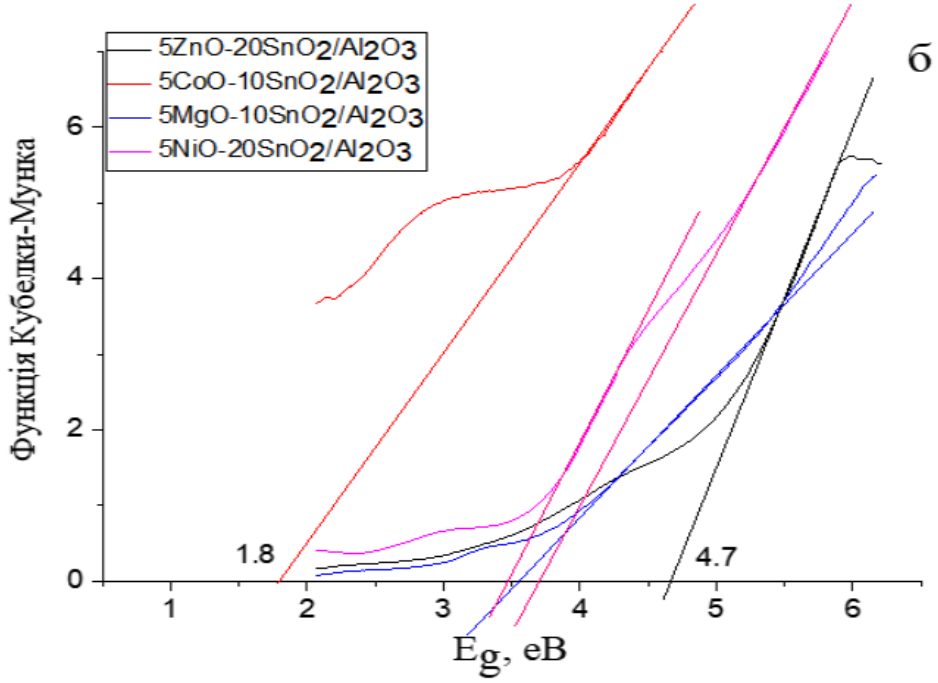


Рис. 3.7. Ширина забороненої зони для xSnO$_2$-yMeO/Al$_2$O$_3$ зразків.

Синтезовані xMeO-ySnO$_2$/Al$_2$O$_3$ зразки було досліджено як каталізатори конверсії фруктози до алкіллактатів.

3.2. Каталітична конверсія фруктози до етиллактату на xSnO$_2$/MeO та xMeO-ySnO$_2$/Al$_2$O$_3$ каталізаторах

Реакцію конверсії фруктози до етиллактату проводили згідно методики 2.4.1.1. Конверсію фруктози (X, %) та селективність за продуктами (S, моль %) розраховували з ^{13}C ЯМР спектрів (“Bruker Avance-400” спектрометр, Karlsruhe, Germany) з використанням бази даних наступних органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp): Згідно цієї бази етанол має 2 піки (56.0; 18.5 ppm), фруктоза має 11 піків (104; 101.9; 82.8; 81.8; 80.8; 75.7; 75.6; 75.2; 63.6; 62.8; 60.9 ppm), етилактат 5 піків (175.8; 66.9; 61.5; 20.4; 14.2 ppm), 5-гідроксиметилфурфурол – 6 піків (178.0; 161.4; 152.1; 123.9; 110.1; 57.2 ppm), 5 метил-2-фуральдегід – 6 піків (176.8; 159.8; 152; 124; 109.6; 14 ppm) та бензойна кислота - 5 піків (172.8;

113.8; 130; 129.4; 128.5 ppm). Оцінка вибірковості утворення етилактату можлива за співвідношенням площ сигналів при 175.8, 178.0, 172.8, 176.8 ppm. Для коректного аналізу результатів отримано калібрувальні спектри ^{13}C ЯМР еталонних сумішей з різними співвідношеннями: етилактат:5-гідроксиметилфурфурол:етанол у мольних співвідношеннях 0.5:1:10; 1:1:10; 1:2:10. Вихід (Y) продуктів реакції обчислювався за формулою $Y = S \cdot X$, де S – селективність за етиллактатом, а X – конверсія фруктози.

Одержанні результати тестування активності синтезованих SnO_2-вмісних каталізаторів в процесі конверсії фруктози до етиллактату наведено в табл. 3.2. Проведення даного експерименту без каталізатора в умовах зазначених в розділі 2.4.1.2. показало, що відбувається незначна дегідратація фруктози до 5-гідроксиметилфурфуролу (5-ГМФ), а фруктоза існує у вигляді суміші таутомерів *β-D*-фруктопіранози і *β-D*-фруктофуранози.

Таблиця 3.2

Склад продуктів перетворення фруктози до етиллактату на різних каталізаторах*

Каталізатор	Конверсія фруктози,%	Склад продуктів реакції, моль%				Вихід ЕЛ,%
		ЕЛ	5-ГМФ	Фруктоза	ІП	
-	27	-	4	73	23	-
SnO_2	100	2	85	-	13	2
$5SnO_2/ZrO_2$-TiO_2	93	-	90	7	3	-
$20SnO_2/ZrO_2$-TiO_2	94	7	77	6	10	7
$10SnO_2/MgO$-ZrO_2	100	-	-	-	100	-
$10SnO_2/SiO_2$	90	51	26	10	13	46
$20SnO_2/SiO_2$	92	42	43	8	7	39
$10SnO_2/Al_2O_3$	95	34	37	5	24	32
$20SnO_2/Al_2O_3$	**97**	**51**	**37**	**3**	**9**	**49**
$25SnO_2/Al_2O_3$	95	34	58	5	3	32

$20SnO_2/Al_2O_3$**	**100**	**61**	**34**	**-**	**5**	**61**
$5MoO_3$-$10SnO_2/Al_2O_3$	100	42	30	-	28	42
$5ZnO$-$10SnO_2/Al_2O_3$	**100**	**56**	**14**	**-**	**30**	**56**

* Умови реакції: 160 °C, 3 год., 1.5 г фруктози, 0.68 г каталізатора, 10 г 98% етанолу; ІП - інші продукти; ** додавання до вихідної суміші 0.03 мас.% K_2CO_3

При використанні чистого SnO_2 при температурі 160 °C спостерігається повна конверсія фруктози з утворенням 5-гідроксиметилфурфуролу - продукту кислотної дегідратації (табл. 3.2). Також відзначається формування невеликої кількості естерів левулінової та мурашиної кислот, що аналогічно спостерігалося в роботі [145]. Так само основним продуктом конверсії фруктози на $5SnO_2/ZrO_2$-TiO_2 каталізаторі є 5-ГМФ. При збільшенні вмісту діоксиду олова на поверхні ZrO_2-TiO_2 в продуктах реакції виявляється невелика кількість етиллактату (табл. 3.2). Загалом, використання зразків $5SnO_2/ZrO_2$-TiO_2 та $20SnO_2/ZrO_2$-TiO_2 призводить до утворення 5-гідроксиметилфурфуролу з селективністю в діапазоні 77–90%. Під час дослідження каталітичної активності $10SnO_2/MgO$-ZrO_2 зразка спостерігається утворення зовсім інших продуктів, таких як 1(або 3)-гідрокси-2-бутанони, гідроксиацетон, етилпропіонат та етилформіат, що також відзначалось в роботі [146]. При цьому спостерігається виділення CO_2 після відкривання охолодженого автоклаву, що створювало надмірний тиск всередині. Таким чином, використання таких носіїв, як ZrO_2-TiO_2 та MgO-ZrO_2, не можна рекомендувати для синтезу SnO_2-вмісних оксидів, як каталізаторів для одержання аліллактатів.

У результатах перетворення фруктози, одержаних на зразках, при синтезі яких як носій використовували SiO_2, а саме $10SnO_2/SiO_2$ та $20SnO_2/SiO_2$, відзначається збільшення селективності за етиллактатом від 42% до 51% при конверсії фруктози > 90% за рахунок подвоєння вмісту діоксиду олова (табл. 2.3.1). Також, для цих зразків зі збільшенням вмісту SnO_2 спостерігається зростання кількості 5-гідроксиметилфурфуролу (26% для $10SnO_2/SiO_2$ та 42% для $20SnO_2/SiO_2$).

Каталізатори, де як носій використовували γ-Al_2O_3, продемонстрували найвищу конверсію фруктози > 95% та найвищу селективність за етиллактатом від 34% для зразків 10SnO_2/Al_2O_3 та 25SnO_2/Al_2O_3 до 61% для зразку 20SnO_2/Al_2O_3. Наприклад, у ^{13}C ЯМР-спектрах продуктів, отриманих на каталізаторі 20SnO_2/Al_2O_3 при температурі проведення реакції у 160 °C, спостерігалися сигнали для цільового етиллактату (175.8; 66.9; 61.5; 20.4; 14.2 ppm) та побічних продуктів, таких як 5-гідроксиметилфурфурол, бензойна кислота та 5-метил-2-фуральдегід. Крім того, були зафіксовані сигнали вихідних речовин, такі як інтенсивний сигнал етанолу та слабкі сигнали непрореагованої фруктози (рис. 3.8).

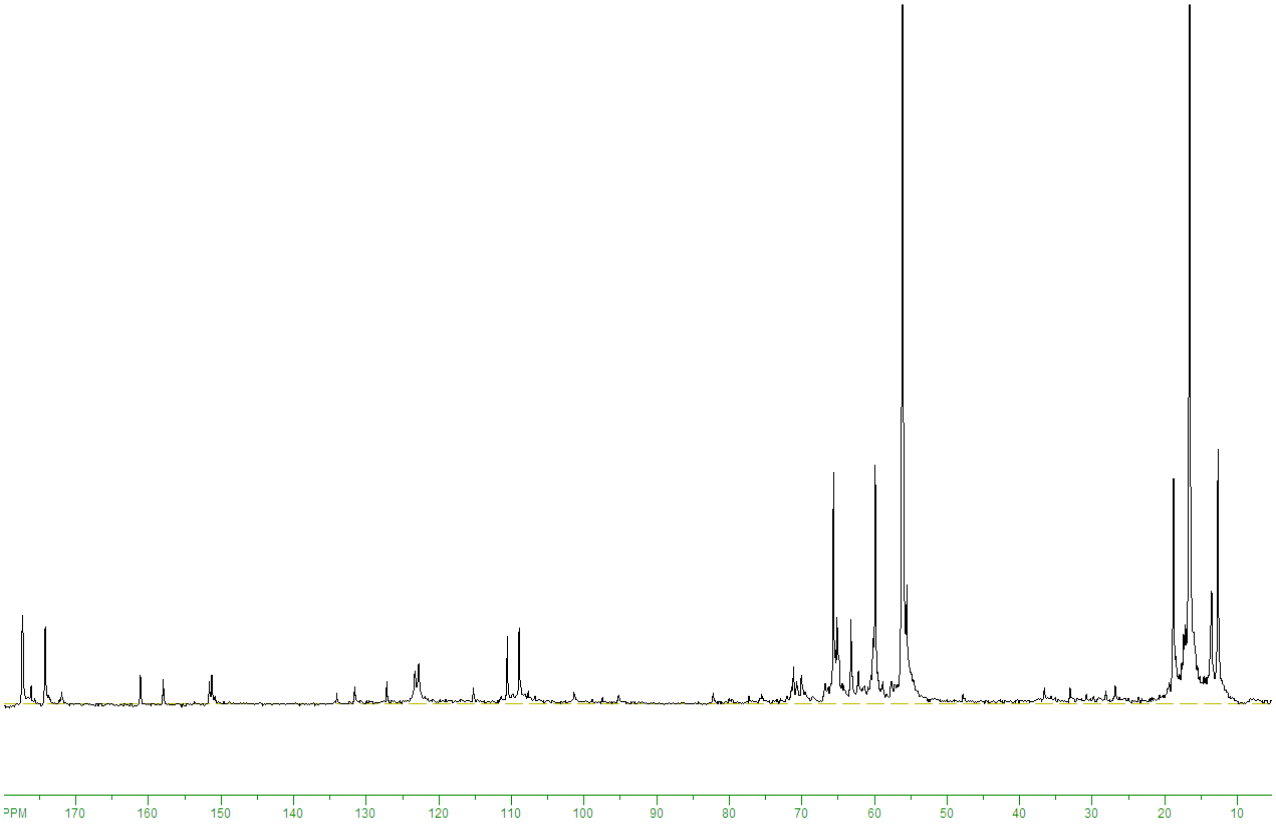


Рис. 3.8. Спектр ^{13}C ЯМР продуктів перетворення фруктози на 20SnO_2/Al_2O_3 (13% розчин фруктози в етанолі, 160° С, 3 год).

Нещодавні наукові дослідження відмічають, що лужне середовище або присутність солей лужних металів можуть впливати на каталітичне

перетворення моносахаридів [147, 148]. Експерименти виявили, що, наприклад, додавання хлориду натрію змінює механізм реакції ізомеризації глюкози при використанні Sn-бета цеоліту як каталізатора. У цьому випадку Sn-бета, який оточений іонами натрію, каталізує епімеризацію глюкози до манози через 1,2-вуглецевий зсув, замість ізомеризації через 1,2-гідридний зсув з утворенням фруктози [147]. У іншому випадку хлорид олова (IV) використовувався як каталізатор для утворення метиллактату з глюкози [149]. При цьому додавання гідроксиду лужного металу (KOH чи NaOH) або хлоридів лужного металу збільшувало вихід метиллактату з 25% до 45%. Для подальшого підвищення виходу етиллактату ми додавали в спиртовий розчин фруктози невелику кількість солей KNO_3, KCl або K_2CO_3, що призводило до збільшення виходу цільового продукту. З цих спостережень можна зробити висновок, що присутність іонів лужних металів в реакції, як основних В-центрів, відіграє ключову роль у досягненні високого виходу цільового продукту. Основні В-центри нівелюють дію кислотних центрів Бренстеда, які сприяють реакції дегідратації з утворенням в даному випадку побічного 5-ГМФ. Отже, ми додавали розраховану кількість (0.03 мас.%) карбонату калію до початкового розчину етанолу. Під цими умовами на каталізаторі $20SnO_2/Al_2O_3$ при 100% конверсії фруктози спостерігалося зменшення кількості продуктів дегідратації та значне підвищення селективності за етиллактатом з 51% до 61% (табл. 3.2).

В таблиці 3.1 показано, що зразки $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ та $5MoO_3\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ є амфотерними, тобто на їх поверхні є як слабкі кислотні центри ($H_{0max} = +3.3$) так і слабкі основні центри ($H_{-max} = +7.2$). Тому доречно було дослідити активність цих оксидів в реакції альдольної деконденсації етанольних розчинів фруктози без додавання до них солей лужних металів. Виявилось, що саме наявність слабких основних центрів на поверхні цих потрійних оксидів сприяє їх високій каталітичній активності в реакції конверсії фруктози до етиллактату. Так вихід цільового етиллактату на $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ каталізаторі без додавання в вихідний розчин фруктози

солей калію, зріс на 5%, при цьому значно зменшилась кількість побічного 5-ГМФ (табл. 3.2).

Важливо відзначити, що у наших експериментах ми використовували досить концентрований 13% розчин фруктози, в той час як зазвичай використовують слабко концентровані 1÷3% розчини фруктози при масовому відношенні фруктоза/каталізатор < 2. Наприклад, в роботі [99] використовували 3% розчин моноцукру в метанолі і масове відношення фруктоза/каталізатор складало 1.5, а в роботі [100] використовували вихідний 2% розчин глюкози з масовим відношенням глюкоза/каталізатор = 1.4. Можливо, завдяки достатньо великій питомій поверхні, великому розміру пор та рівномірному розподілу ізольованих іонів Sn^{4+} на поверхні зразка $20SnO_2/Al_2O_3$ забезпечується вільний доступ молекул фруктози до активних центрів поверхні, тому цей каталізатор є настільки активним, що дозволяє використовувати більш концентровані розчини при обраному співвідношенні фруктоза/каталізатор = 2.2.

На рис. 3.9 представлені значення виходу етиллактату при різній масовій кількості каталізатора $20SnO_2/Al_2O_3$ в реакційній суміші. Видно (рис. 3.9), що при відношенні фруктоза/каталізатор = 3.3 спостерігається майже 48% вихід етиллактату, а при відношенні фруктоза/каталізатор = 2.2 – більш ніж 50% і при подальшому збільшенні кількості каталізатора він відчутно не зростає.

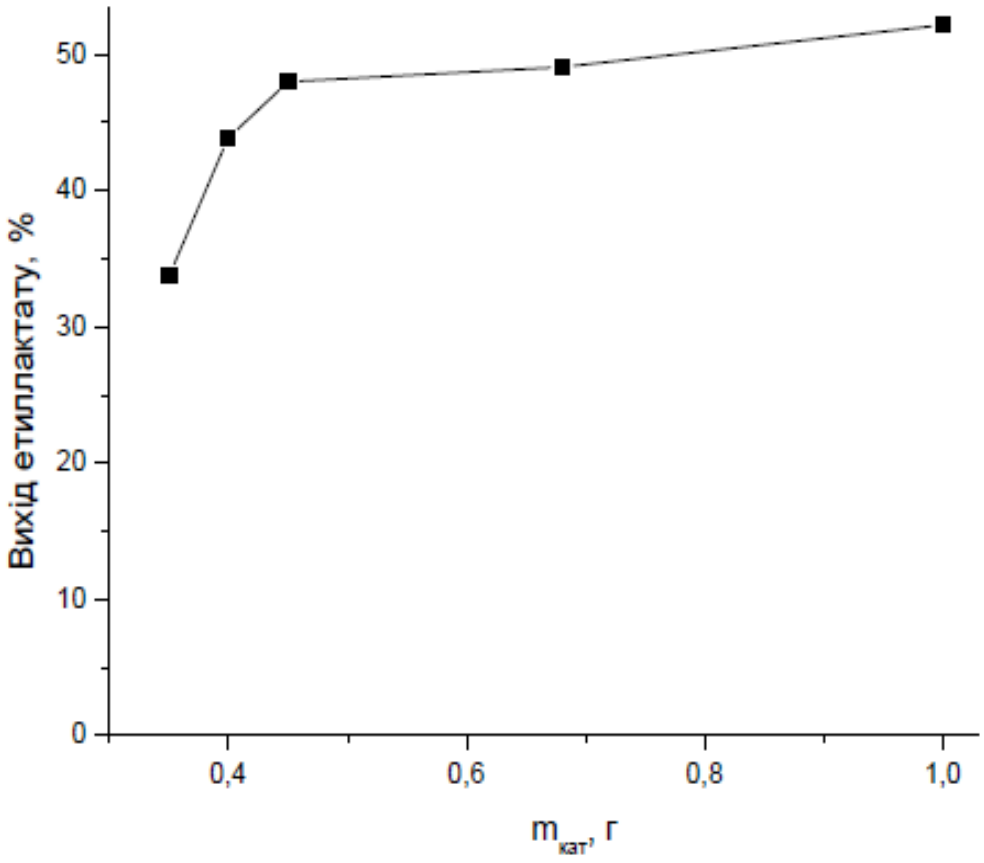


Рис. 3.9. Вихід етиллактату при різній кількості $20SnO_2/Al_2O3$ каталізатора (160 °С, 1.5 г фруктози, 10 г 98% етанолу)

Проаналізувавши одержані нами результати, можна зробити висновок що першу стадію утворення етиллактату – альдольну деконденсацію фруктози каталізують кислотні $^{IV}Sn^{4+}$ L-центри за можливою схемою 3.1.

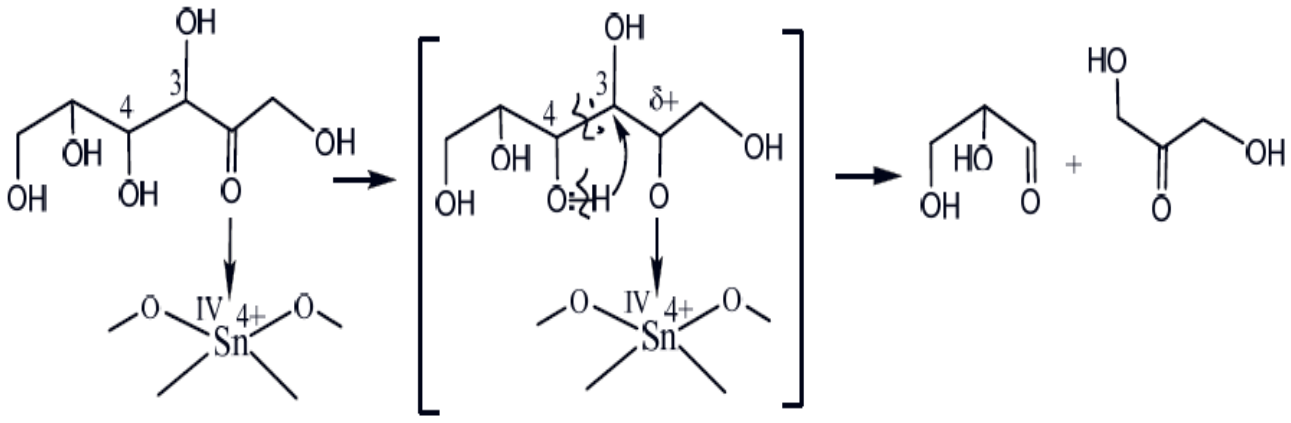


Схема 3.1. Перетворення фруктози на кислотних $^{IV}Sn^{4+}$ L-центрах

Координація атома кисню карбонільної групи фруктози за участі координаційно-ненасиченого іону $^{IV}Sn^{4+}$ визначає утворення позитивного заряду на атомі С2 фруктози. Це сприяє поверненню електронної пари і протона від карбонільної компоненти (гліцераль) до метиленової компоненти (дигідроксиацетон) [150]. Крім того, кислотні $^{IV}Sn^{4+}$ L-центри ініціюють ізомеризацію геміацеталю піровиноградного альдегіду до етиллактату відповідно до можливої схеми 3.2.

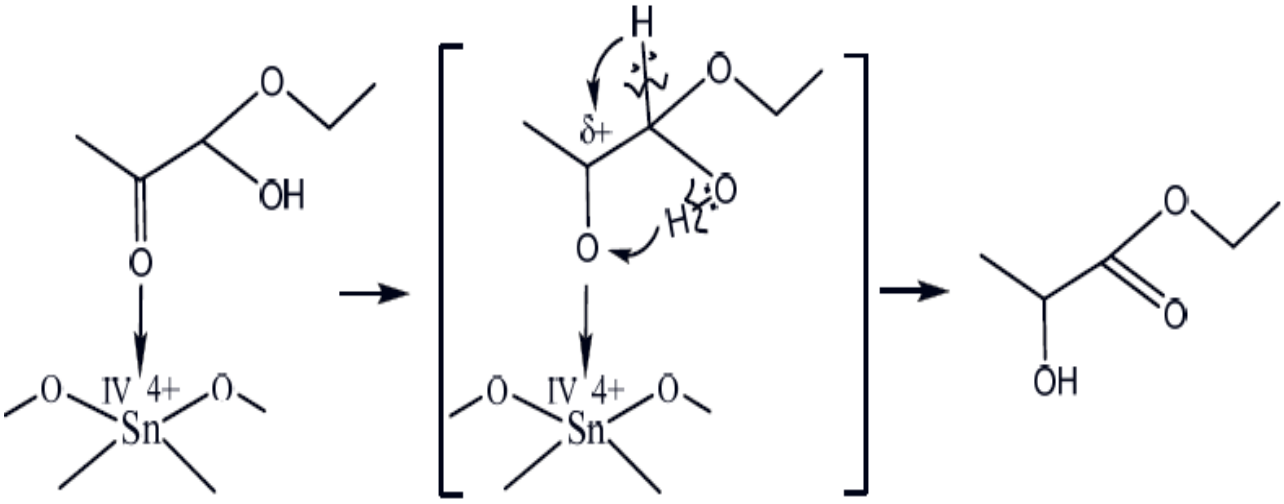


Схема 3.2. Перегрупування геміацеталю піровиноградного альдегіду до етиллактату на $^{IV}Sn^{4+}$ L-центрах.

Координація карбонільного атома кисню по $^{IV}Sn^{4+}$ іону призводить до утворення позитивного заряду на атомі вуглецю. Це сприяє послідовному перенесенню гідрид-іона і протона від ацетальної групи.

3.3. Каталітична конверсія фруктози до метиллактату на *x*MeO-*y*SnO_2/Al_2O_3 каталізаторах

Каталітичні експерименти проводили двома методами: в реакторі періодичної дії (методика 2.4.1.2.) та в проточному реакторі (методика 2.4.1.3.).

Продукти реакції ідентифікували за ^{13}C ЯМР-спектрами, зареєстрованими на спектрометрі “Bruker Avance-400”, з використанням бази даних органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Конверсію фруктози (%) та селективність за продуктами (моль %) розраховували з ^{13}C ЯМР спектрів по відповідним відношенням площин сигналів для фруктози при 104 м.ч., метиллактату при 66.9 м.ч., 5-гідроксиметилфурфуролу при 57.2 м.ч., повного ацеталю дигідроксиацетону при 105.3 м.ч. Попередньо одержали калібрувальні ^{13}C ЯМР спектри сумішей метиллактат: 5-ГМФ : метанол з заданими мольними співвідношеннями компонентів у 0.5:1:10; 1:1:10 та 1:2:10 для правильного розрахунку отриманих даних.

Результати конверсії фруктози в реакторі періодичної дії представлені в табл. 3.3. Згідно з аналізом продуктів реакції на каталізаторі SnO_2/Al_2O_3 при 160 °C відбувається 90% конверсія фруктози з 50% селективністю до метиллактату, при цьому утворюється значна кількість 5-гідроксиметилфурфуролу як побічного продукту (табл. 3.3). Додавання MgO до SnO_2/Al_2O_3 практично не вплинуло на конверсію фруктози, але знизило селективність за метиллактатом до 34% у порівнянні з результатом для SnO_2/Al_2O_3 каталізатора, при цьому не виникало утворення 5-гідроксиметилфурфуролу. При додаванні 0.03 мас.% K_2CO_3 до розчину фруктози, конверсія складала 100%, при селективності за метиллактатом – 65% на каталізаторі SnO_2/Al_2O_3 (табл. 3.3).

Таблиця 3.3.

Склад продуктів перетворення фруктози до метиллактату на синтезованих *x*MeO-*y*SnO_2/Al_2O_3 каталізаторах в реакторі періодичної дії (160 °С, 3 год)

Каталізатор	Конверсія фруктози,%	Склад продуктів реакції, моль%				Вихід МЛ,%
		МЛ	5-ГМФ	Фруктоза	ІП	
SnO_2/Al_2O_3	90	50	15	0	32	50
SnO_2/Al_2O_3 (K_2CO_3)	100	65	12	0	23	65
0.3MgO-20SnO_2/Al_2O_3	85	33	0	15	52	28
5ZnO-20SnO_2/Al_2O_3	100	67	16	0	17	67
5CoO-20SnO_2/Al_2O_3	78	52	26	22	0	40
5NiO-20SnO_2/Al_2O_3	95	32	39	5	24	30
5ZnO-10SnO_2/Al_2O_3	100	56	14	-	30	56

Найкращий результат із 70% селективністю за цільовим продуктом, метилактатом, при 100% конверсії фруктози був отриманий на каталізаторі 5ZnO-20SnO_2/Al_2O_3. Для зразків 5CoO-20SnO_2/Al_2O_3 та 5NiO-20SnO_2/Al_2O_3 спостерігається неповна конверсія фруктози з виходом метиллактату до 50% (табл. 3.3).

Враховуючи попередні експерименти у проточному режимі при одержанні етиллактату, при додаванні 0.03 мас.% K_2CO_3 до вихідного розчину фруктози в метанолі спостерігається збільшення селективності за метиллактатом з 40% до 57% при 100% конверсії фруктози, а кількість побічного 5-гідроксиметилфурфуролу зменшується на 5%. У подальших експериментах в проточному режимі використовувались каталізатори, які продемонстрували найкращі результати конверсії фруктози та селективності за цільовим продуктом.

На рис. 3.10 представлені значення селективності за цільовим продуктом, метиллактатом, на каталізаторі SnO_2/Al_2O_3 з додаванням до вихідного розчину фруктози в метанолі 0.03 мас.% K_2CO_3 при температурах 160÷190 °С та двох

навантаженнях на каталізатор – 1.0 та 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год. Максимальне утворення цільового продукту спостерігається при 180 °С з практично 100% конверсією фруктози. Селективність підвищується від 55% до 82% при збільшенні навантаження, тобто при зменшенні часу контакту від 33 до 24 хв (рис. 3.10).

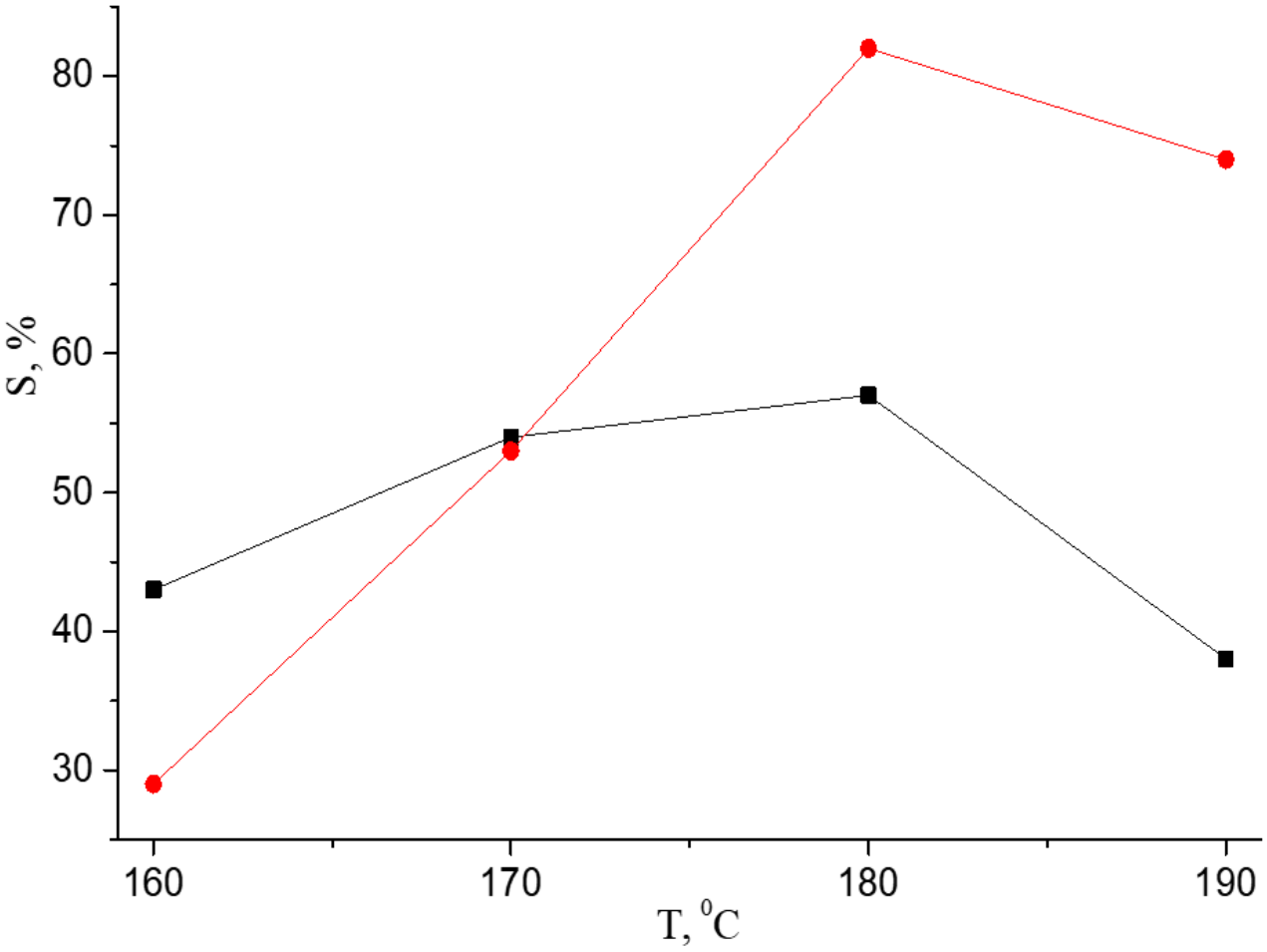


Рис. 3.10. Залежність селективность утворення метиллактату від температури на SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі (■-L = 1.0 ммоль$C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год, ●- L = 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год).

Якщо збільшити навантаження на каталізатор від 0.5 до 3 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год, залишаючи час контакту незмінним – 11 хв, то повна конверсія фруктози падає до 80%, а селективність зменшується на 37% (від 77% до 44%) (рис. 3.11). Практичний інтерес представляють умови проведення реакції, при

яких відбувається повна конверсія фруктози. В нашому випадку ми отримали такі умови: температура 180 °С, тиск 3.0 МПа, навантаження на каталізатор 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год і час контакту 11÷24 хв. При цьому забезпечується продуктивність каталізатора в межах 2÷2.4 ммоль/мл$_{кат}$/год, а основним побічним продуктом є 5–гідроксиметилфурфурол, який утворюється з селективністю 15%.

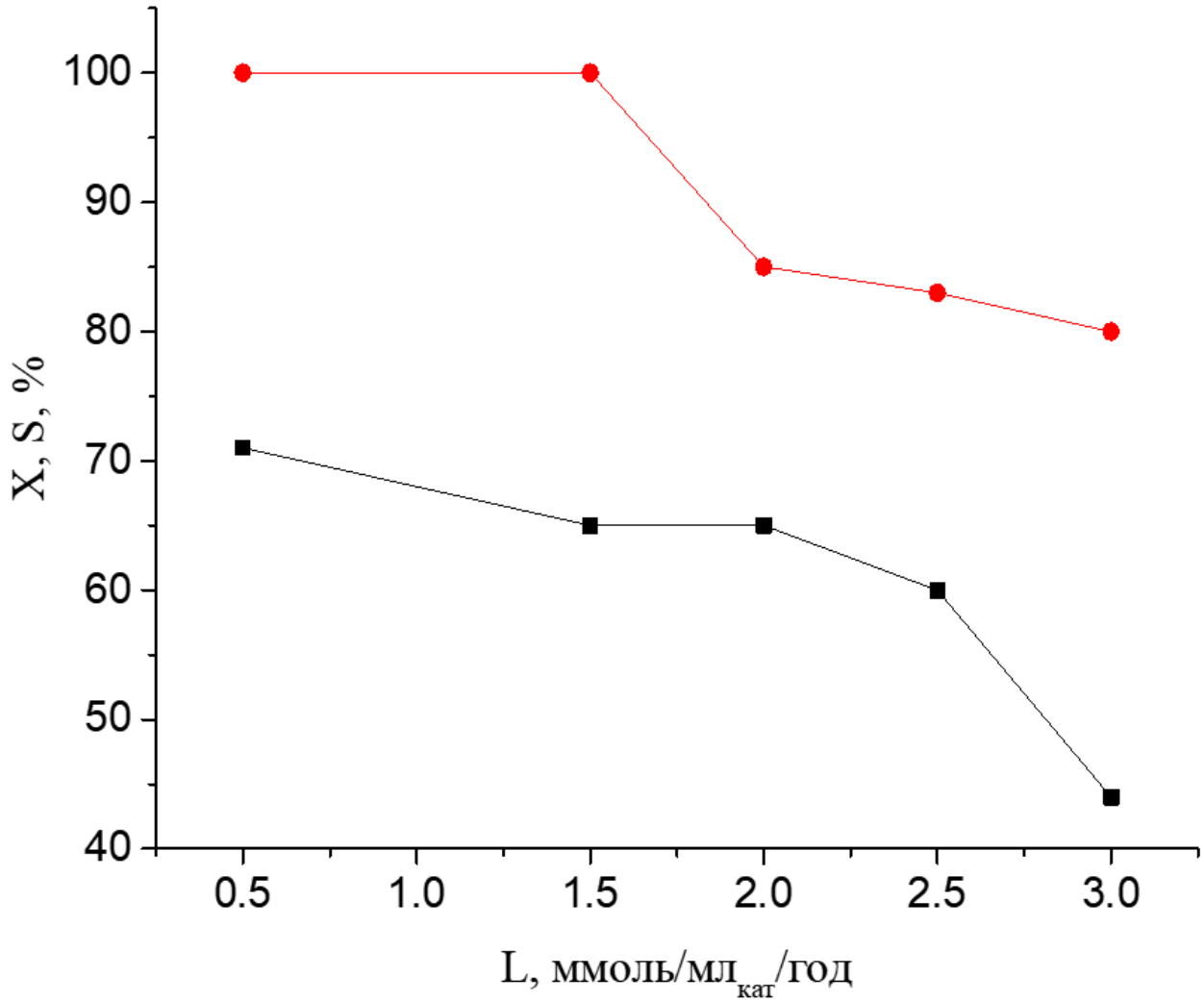


Рис. 3.11. Конверсія (●-*X*) фруктози та селективність (■-*S*) за метиллактатом залежно від навантаження (L) на SnO_2/Al_2O_3 каталізатор (180 °С, 3.0 МПа).

У ^{13}С ЯМР-спектрах продуктів, отриманих на каталізаторі $20SnO_2/Al_2O_3$ при температурі 180 °С, спостерігалися сигнали для цільового метиллактату

(176.15 м.ч.; 66.94 м.ч.; 52.4 м.ч.; 20.31 м.ч.) та побічного продукту 5-гідроксиметилфурфурол, а також невелика кількість неідетифікованих продуктів. Крім того, було зафіксовано інтенсивний сигнал вихідного метанолу, а також відсутні сигнали, які відповідають наявності фруктози, що свідчить про повну конверсію при даних умовах реакції (180 °С, 3.0 МПа, 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год , τ = 11 хв) (рис. 3.12).

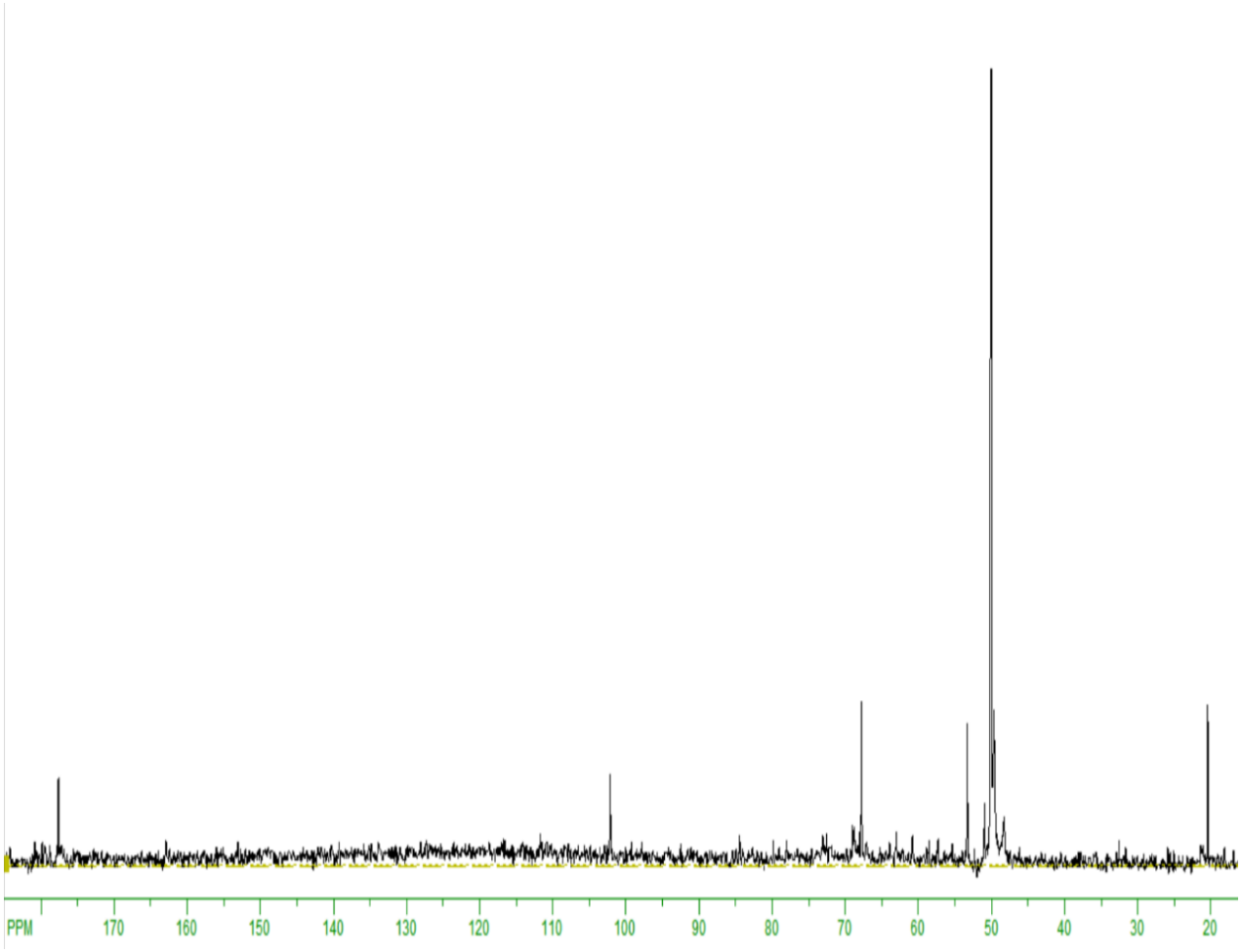


Рис. 3.12. Спектр ^{13}C ЯМР продуктів перетворення фруктози на $20SnO_2/Al_2O_3$ (180 °С, 3.0 МПа, 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год, τ = 11 хв).

Для визначення оптичної активності метиллактату було використано поляриметр ADS 220. Оскільки метиллактат, одержаний в даній реакції, є оптично неактивним (рацемічна суміш L- та D-метиллактатів), виміри поляриметра показали, що цільовий продукт не виявляє оптичної активності. У

випадку оптично неактивного продукту обидві форми ізомерів (L і D) присутні в рівних кількостях, і їх вплив на поляризацію світла буде взаємно компенсуватися, що призведе до відсутності вимірюваної оптичної активності.

Також було досліджено, як працює каталізатор протягом тривалого часу. Після 16 годин його роботи на каталізаторі SnO_2/Al_2O_3 відбувалась повна конверсія фруктози. Проте селективність за метиллактатом зменшилась на 10% (рис. 3.13). Надалі конверсія фруктози стала зменшуватись, і після 30 годин проведення реакції вона скоротилась вдвічі, залишаючи селективність практично незмінною на рівні близько 40%. У літературі зазначено, що для олововмісних цеолітів може спостерігатися погіршення роботи каталізатора через поступове вимивання іонів Sn^{4+} з матриці цеоліту [100]. Однак наші дані з рентген-флуоресцентного аналізу свідчать, що після 30 годин роботи каталізатора SnO_2/Al_2O_3 вимивання іонів олова не відбулося. Так званому «закоксовуванню» SnO_2/Al_2O_3 каталізатора сприяє утворення великої кількості гумінів. Для відпрацьованого каталізатора проводили регенерацію за допомогою двох методів:

– прокалювали каталізатор при температурі 500 °C протягом 2 год;

– промивали водою в проточному режимі за температури 120 °C, тиску 1.5 МПа до зникнення забарвлення промивної рідини.

Обидва способи повністю відновили каталізатор для подальшої роботи.

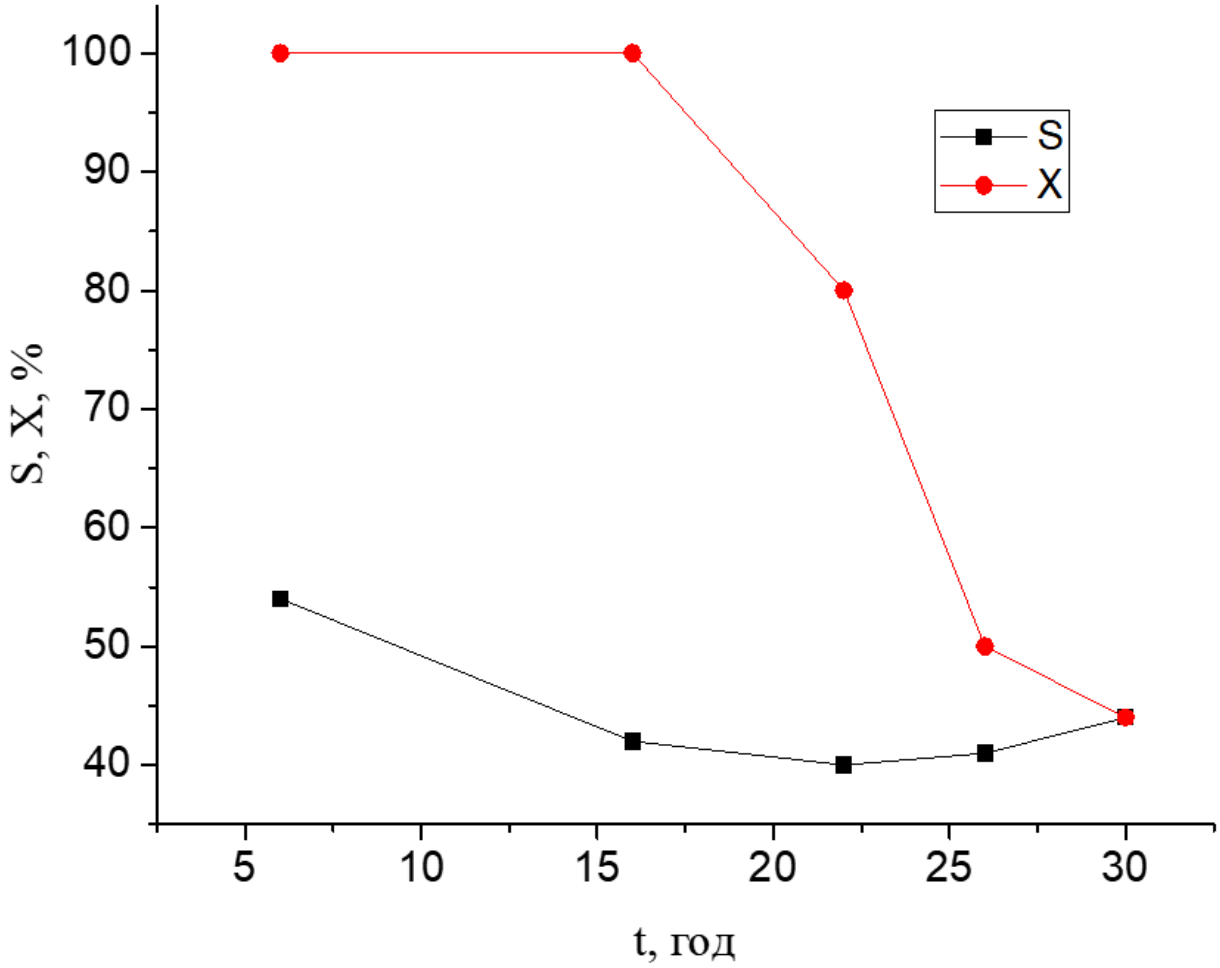


Рис. 3.13. Залежність конверсії фруктози (X) та селективності (S) за метиллактатом від часу роботи каталізатора.

Подальші експерименти у дослідженні синтезованих *x*MeO-*y*SnO_2/Al_2O_3 зразків проводились при знайдених оптимальних умовах проведення реакції (табл. 3.4).

Для уникнення введення до розчину фруктози невеликої кількості K_2CO_3 і, таким чином, зменшення дії кислотних центрів Бренстеда проводилося додаткове допування поверхні SnO_2/Al_2O_3 відомими оснóвними оксидами ZnO та MgO. При використанні оксиду ZnO забезпечується повна конверсія фруктози та вихід метиллатктату більше 65%. Як видно з табл. 3.4, при використання 5ZnO-10SnO_2/Al_2O_3 оксиду як каталізатора вихід метиллактату був на рівні 71%, при цьому 5-ГМФ не спостерігався в ^{13}C ЯМР спектрах продуктів реакції. Цей

каталізатор продемонстрував кращий результат порівняно з додаванням K_2CO_3 до розчину фруктози (табл. 3.4).

Таблиця 3.4.

Склад продуктів перетворення фруктози до метиллактату на *x*MeO-*y*SnO_2/Al_2O_3 каталізаторах в проточному режимі*

Каталізатор	Конверсія фруктози,%	Склад продуктів реакції, моль%				Вихід МЛ,%
		МЛ	5-ГМФ	ПАД	ІР	
$20SnO_2/Al_2O_3$	100	40	21	20	19	40
$20SnO_2/Al_2O_3$ (K_2CO_3)	100	65	12	23	0	65
$5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$	**100**	**71**	**5**	**15**	**1**	**71**
$5ZnO\text{-}20SnO_2/Al_2O_3$	100	67	16	17	-	67
$10ZnO\text{-}5SnO_2/Al_2O_3$	100	65	0	7	29	65
$5MgO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$	85	33	0	-	52	28
$0.1MgO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$	83	34	0	-	49	28
$0.3MgO\text{-}20SnO_2/Al_2O_3$	82	30	0	-	52	25

*Оптимальні умови проведення реакції: 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год, 180 °C, 3.0 МПа

З таблиці 3.1 видно, що додавання ZnO призвело до зменшення вмісту кислотних центрів на поверхні зразка, а також до формування основних центрів. Використання різної кількості MgO (0.1, 0.3, 5%) як допанта для SnO_2/Al_2O_3 оксиду призвело до зменшення конверсії фруктози та селективності за метиллактатом (табл. 3.4). При цьому в спектрах ^{13}C ЯМР не спостерігалося 5-ГМФ та ПАД.

Побічні продукти, які одержали в результаті конверсії фруктози на *x*MeO-*y*SnO_2/Al_2O_3 каталізаторах, можна розділити на три групи: ацеталі, фурани та гуміни. Основним представником групи ацеталів в цих умовах є піровиноградного альдегіду диметилацеталь (ПАД), який є продуктом

альдольної деконденсації фруктози. До групи фуранів відносяться продукти дегідратації фруктози такі як: 5-гідроксиметилфурфурол, 5-метоксиметилфурфурол (5-ММФ) та інші. В загальному перетворення фруктози можна представити такою схемою:

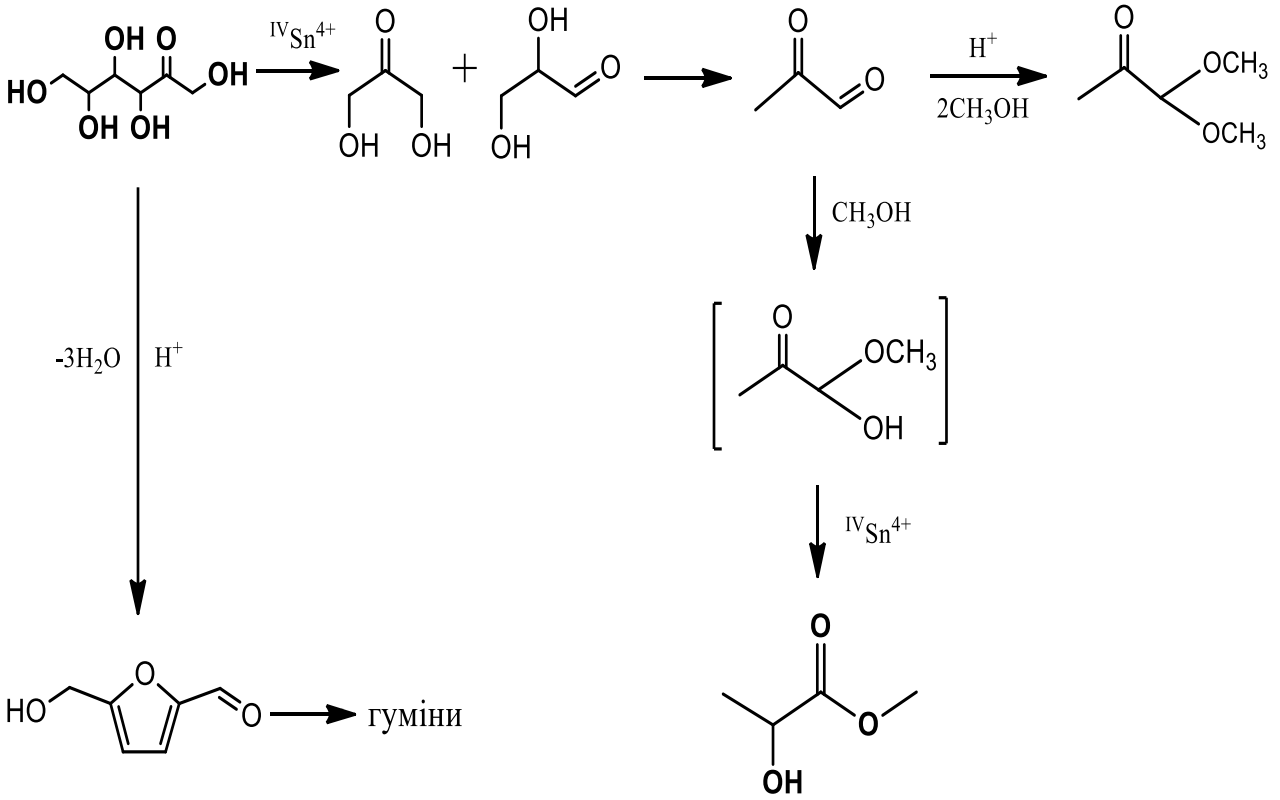


Схема. 3.3 Схема перетворення фруктози до метиллактату.

Можна припустити, що іони $^{IV}Sn^{4+}$ у xMeO-ySnO$_2$/Al$_2$O$_3$ оксидах як кислотні центри Льюїса сприяють ретро-альдольній деконденсації фруктози та перерозподілу проміжного метилового естеру геміацеталю піровиноградного альдегіду в метиллактат. А кислотні центри Бренстеда на поверхні xMeO-ySnO$_2$/Al$_2$O$_3$ оксидів каталізують дегідратацію фруктози, переважно до 5-гідроксиметилфурфуролу.

Відомо, що підвищені температури у діапазоні 130–200 °C під час каталітичних перетворень розчинів вуглеводів С6 призводять до утворення полімерних темно-коричневих сполук складної структури, що загалом називають гумінами [151, 152]. Утворення великої кількості гумінів призводить до

зниження селективності за цільовими продуктами та швидкої дезактивації каталізатора [152, 153]. Структура гумінів залежить від умов проведення реакції, використаних каталізаторів тощо. У статті [153] висунуто припущення, що ідентифіковані гумінові фрагменти утворюються шляхом альдольної деконденсації між 5-ГМФ та їх гідратованими продуктами або шляхом конденсації фуранових сполук.

Нами було запропоновано зменшувати кількість гумінів шляхом скорочення часу взаємодії вихідного розчину з каталізатором $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ з 33 хв до 11 хв [154]. Тому ми досліджували вплив навантаження на каталізатор на конверсію фруктози та селективність за метиллактатом за постійного часу взаємодії 11 хвилин. Для цього були підготовлені розчини фруктози з концентраціями 1.6, 4.8, 6.4, 8.0, 9.5 мас.% в 80% водному розчині метанолу для забезпечення необхідних значень навантаження на $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ каталізатор в розмірах 0.5; 1.5; 2.0; 2.5 та 3.0 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год відповідно. Як показано на рис. 3.14, із зростанням навантаження на каталізатор від 0.5 до 3 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год та при постійному часі взаємодії 11 хв конверсія фруктози та селективність за метиллактатом зменшуються від 100% до приблизно 80% і від приблизно 70% до 44% відповідно.

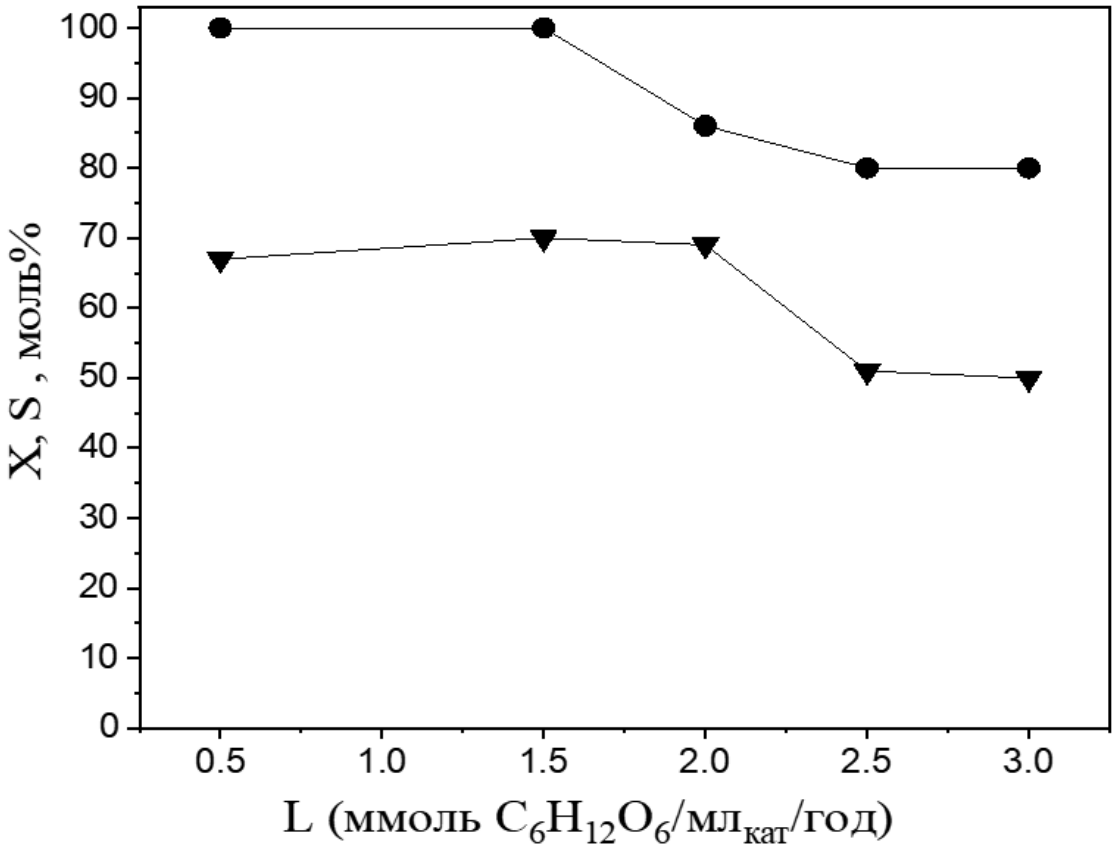


Рис. 3.14. Конверсія фруктози (●) та селективність (▼) за метиллактатом при різному навантаженні на 5ZnO-10SnO_2/Al_2O_3 каталізатор.

Тим часом спостерігається значне збільшення побічних продуктів, які складаються з похідних фурану (рис. 3.15). Зі збільшенням навантаження на каталізатор, кількість побічних продуктів-фуранових сполук збільшується. Пр навантаження на каталізатор 3 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год кількість фуранових сполук досягає 60мол%.

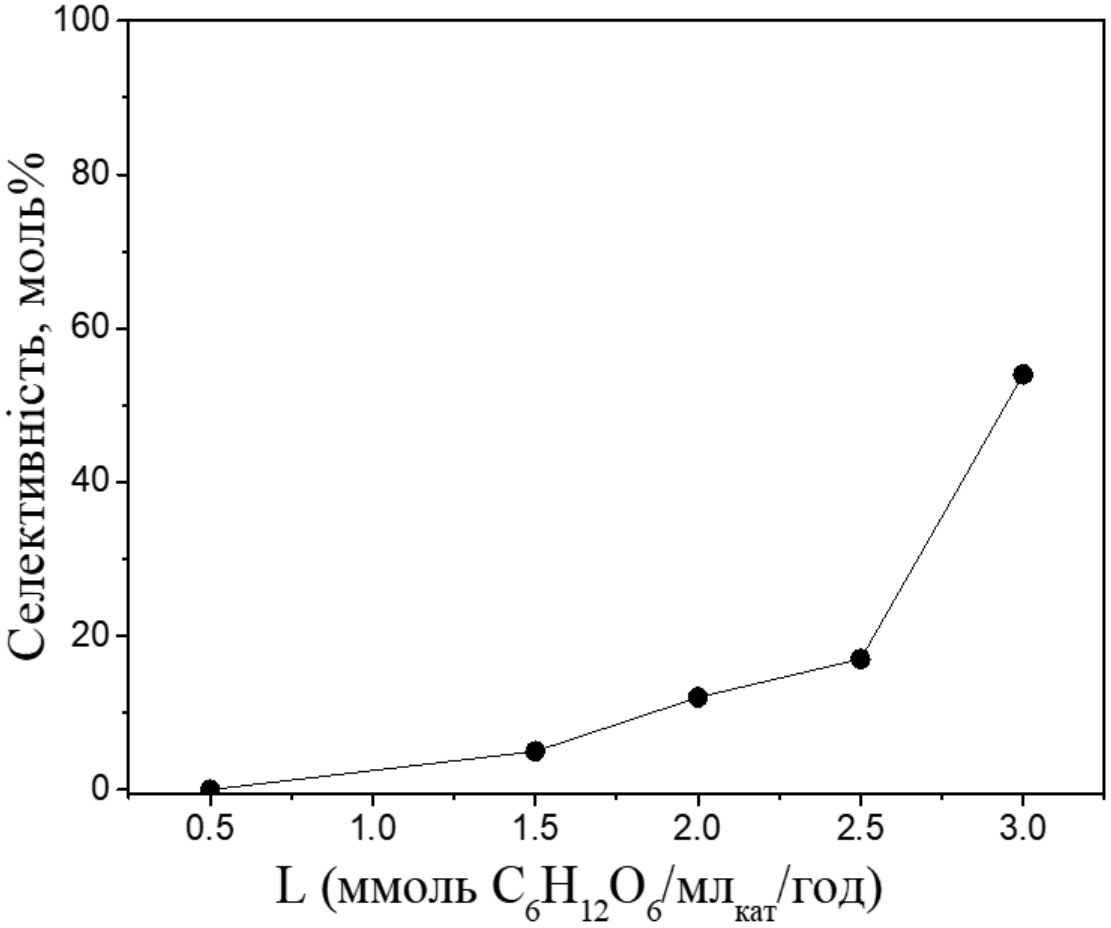


Рис. 3.15. Вміст фуранових сполук при різному навантаженні на 5ZnO–10SnO_2/Al_2O_3 каталізатор (180 °C, 3.0 МПа, τ = 11 хв).

Таким чином, для забезпечення повної конверсії фруктози були знайдені такі оптимальні умови процесу: каталізатор 5ZnO-10SnO_2/Al_2O_3, 180 °C, 3.0 МПа та 4.8% розчин фруктози в 80% водному розчині метанолу з навантаженням на каталізатор 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год., а продуктивність каталізатора становить 2.1 ммоль МЛ/мл$_{кат}$/год. Основними побічними продуктами в цих умовах є ПАД (23 мол.%) та 5-ГМФ (5 мол.%).

3.4. Каталітична конверсія дигідроксиацетону до метиллактату на $x SnO_2/Al_2O_3$ каталізаторах

Для підтвердження припущення, що саме іони $^{IV}Sn^{4+}$, як L-центри, забезпечують перетворення дигідроксиацетону (ДГА) до алкіллактатів, було проведено ряд експериментів.

Відомо, що кислотні та основні центри Бренстеда і Льюїса відіграють ключову роль у селективному перетворенні дигідроксиацетону до алкіллактатів. На першій стадії як кислотні, так і основні центри сприяють ізомеризації ДГА у гліцеральдегід через проміжну сполуку Е-ендіолу (схема 3.4) [155]. В роботах [156, 157] було показано, що саме слабкі кислоти Бренстеда каталізують подальшу дегідратацію гліцеральдегіду до метилгліоксалю, високореактивного проміжного продукту. Ця стадія є лімітуючою у процесі перетворення ДГА до молочної кислоти або лактатів [158, 159].

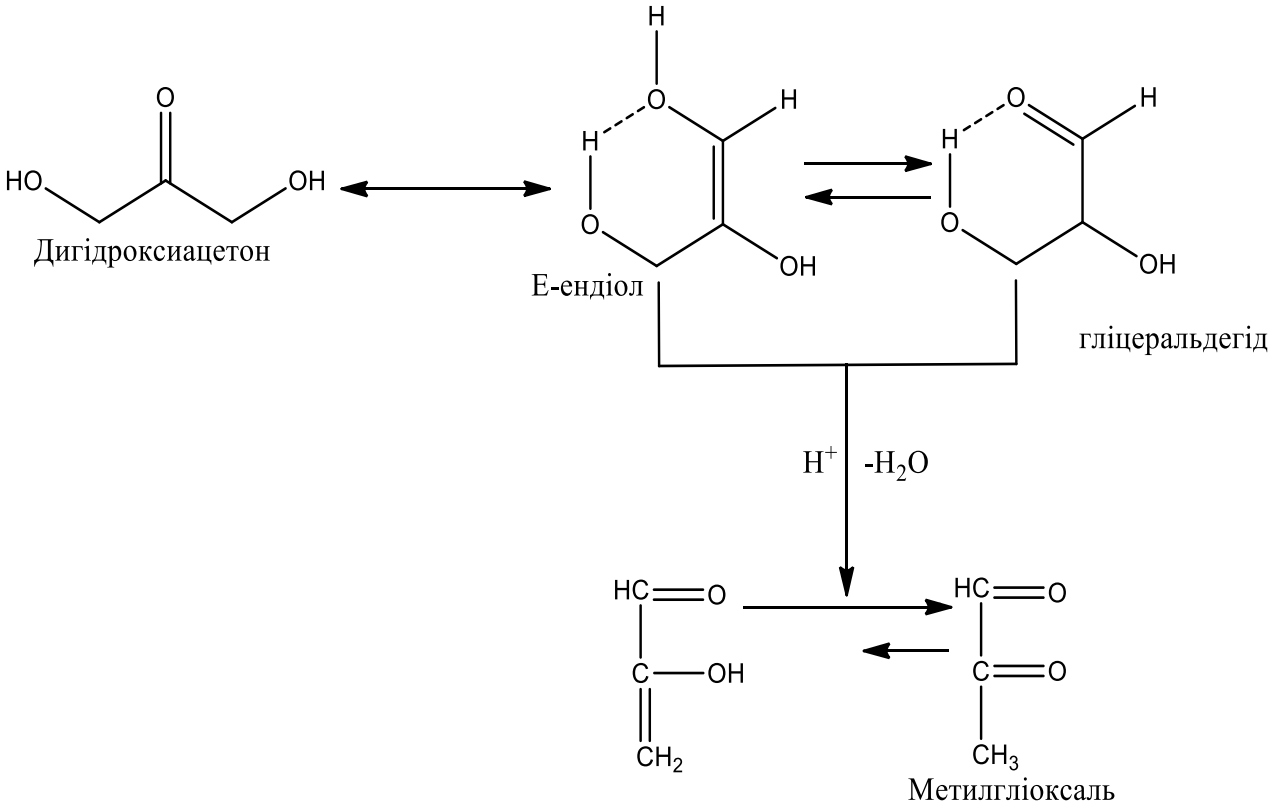


Схема. 3.4 Перетворення ДГА до метилгліоксалю через проміжний Е-ендіол, адаптовано з [155].

Наступну стадію каталізують лише Льюїсівські кислотні центри (схема 3.5). При цьому кислотні L-центри помірної сили сприяють перетворенню метилгліоксалю в присутності метанолу в проміжний метиловий естер геміацеталю піровиноградного альдегіду, який надалі в результаті ізомеризації на Sn^{4+} L-центрах [160] або на слабких основних центрах [30] утворює метиллактат. В той же час більш сильні кислотні L- та B- центри сприяють утворенню побічного ацеталю.

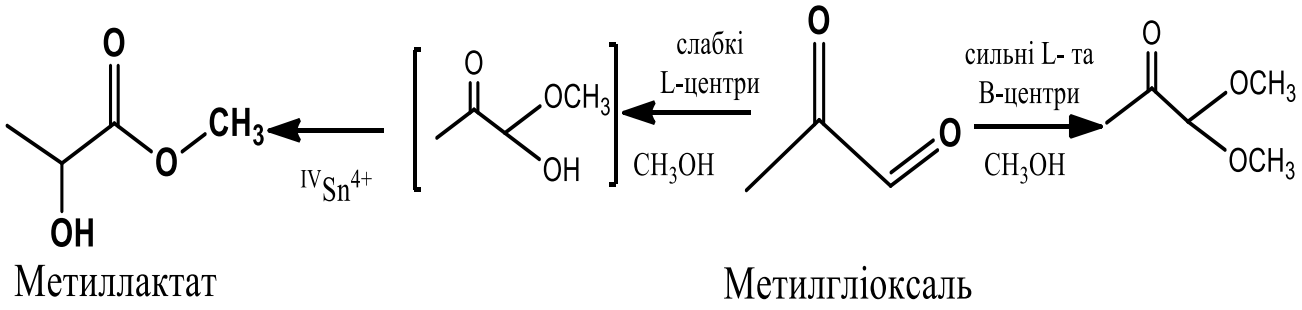


Схема 3.5. Перетворення метилгліоксалю до метиллактату.

Результати тестування синтезованих каталізаторів в процесі конверсії 10% розчину дигідроксиацетону в метанолі до метиллактату (МЛ) в проточному реакторі наведено в табл. 3.5. Для порівняння активності SnO_2-вмісних каталізаторів реакцію проводили в оптимальних умовах (4 ммоль ДГА/$г_{кат}$/год, 140 °С, 1.0 МПа), які одержано в попередніх дослідження синтезу етиллактату на ZrO_2-TiO_2 каталізаторі [30].

На каталізаторі $5SnO_2/Al_2O_3$ вихід метиллактату за таких умов складає 77%, при цьому утворюються побічні продукти, такі як: напівацеталь та невелика кількість ацеталю піровиноградного альдегіду. Конверсія ДГА та селективність за метиллактатом зменшуються зі збільшенням вмісту SnO_2 (табл. 3.5). Це можна пояснити тим, що зі збільшенням кислотності каталізаторів (табл. 3.1) утворюється більше побічного ацеталю піровиноградного альдегіду (схема 3.4.).

Таблиця 3.5

Утворення метиллактату з ДГА на каталізаторах

Каталізатор	Конверсія ДГА, %	Селективність за МЛ, мас. %	Вихід МЛ, %
$5SnO_2/Al_2O_3$	96	80	77
$10SnO_2/Al_2O_3$	90	68	61
$20SnO_2/Al_2O_3$	90	69	62
ZrO_2-TiO_2	100	70	70

Температурні залежності конверсії ДГА та селективності за МЛ на каталізаторі $5SnO_2/Al_2O_3$ наведено на рис. 3.16. Так, вже при 100 °С конверсія ДГА складає 82% та поступово збільшується (на 14%) з підвищенням температури до 160 °С, в той час як селективність за метиллактатом зростає з 40 до 90 мас.%.

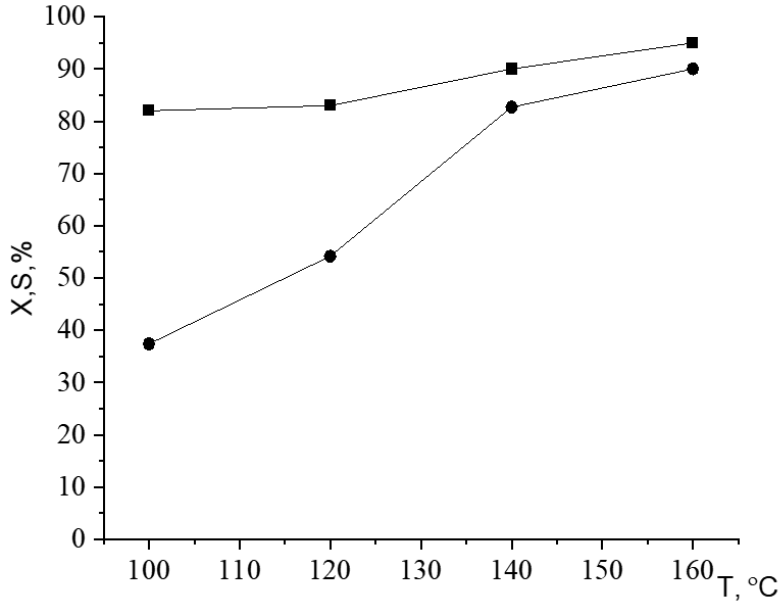


Рис. 3.16 Конверсія (X) дигідроксиацетону (■) та селективність (S) за метиллактатом (●) за різних температур на $5SnO_2/Al_2O_3$ каталізаторі в проточному реакторі (4 ммоль ДГА/гкат/год, 1.0 МПа).

Так, в результаті реакції вже при 100 °С спостерігається утворення як напівацеталі, так і метиллактату для $5SnO_2/Al_2O_3$ та ZrO_2-TiO_2 каталізаторів. Підвищення температури приводить до зростання виходу метиллактату для обох каталізаторів, який при 140 °С складає ~70÷74% (рис. 3.17). Проте, $5SnO_2/Al_2O_3$ каталізатор виявився більш активним при температурі 160 °С з виходом метиллактату 86%. Подальше підвищення температури на обох каталізаторах призводить до зменшення селективності за МЛ та утворення забарвлених від світло-жовтого до темно-коричневого кольору ароматичних сполук за рахунок альдольної конденсації гліцеринового альдегіду з дигідроксиацетоном або через альдольну/ретроальдольну конденсацію метилгліоксалю.

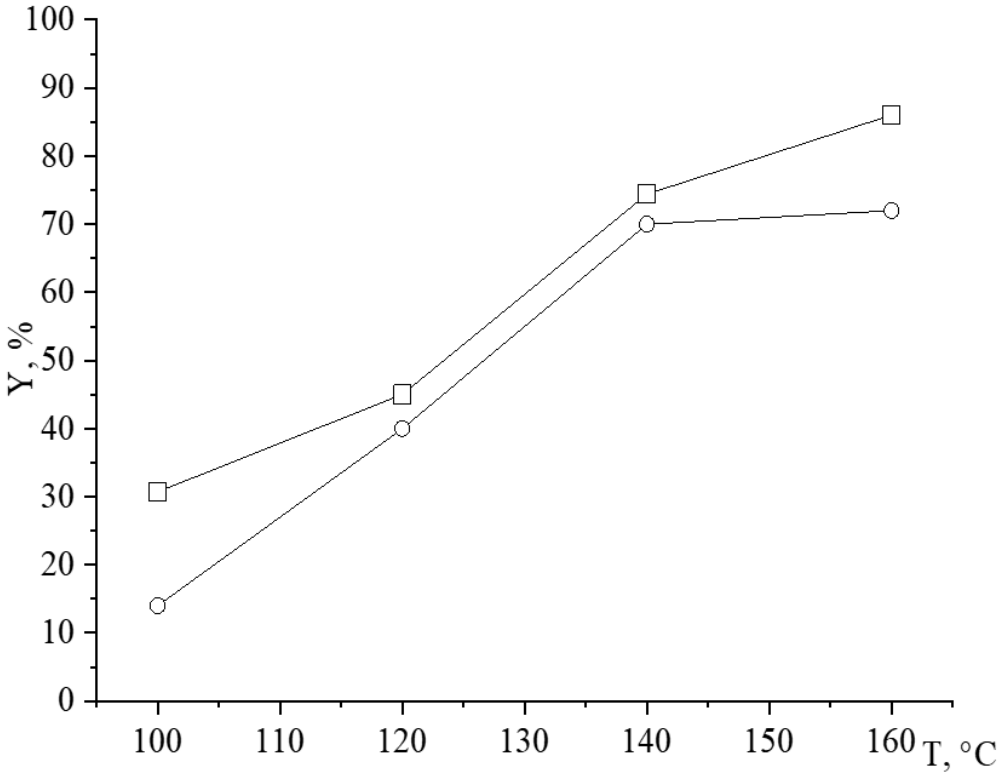


Рис. 3.17. Залежність виходу метиллактату від температури на $5SnO_2/Al_2O_3$ (□) та ZrO_2-TiO_2 (○) каталізаторах.

На рис. 3.18 представлена хроматограма складу продуктів реакції перетворення ДГА у метиллактат на $5SnO_2/Al_2O_3$ каталізаторі при оптимальних умовах проведення реакції (160 °С 4 ммоль ДГА/гкат/год, 1.0 МПа). На

хроматограмі видно, що притемпературі 160 °С при майже 100% конверсії дигідроксацетону (3), утворюється метиллактат (2).

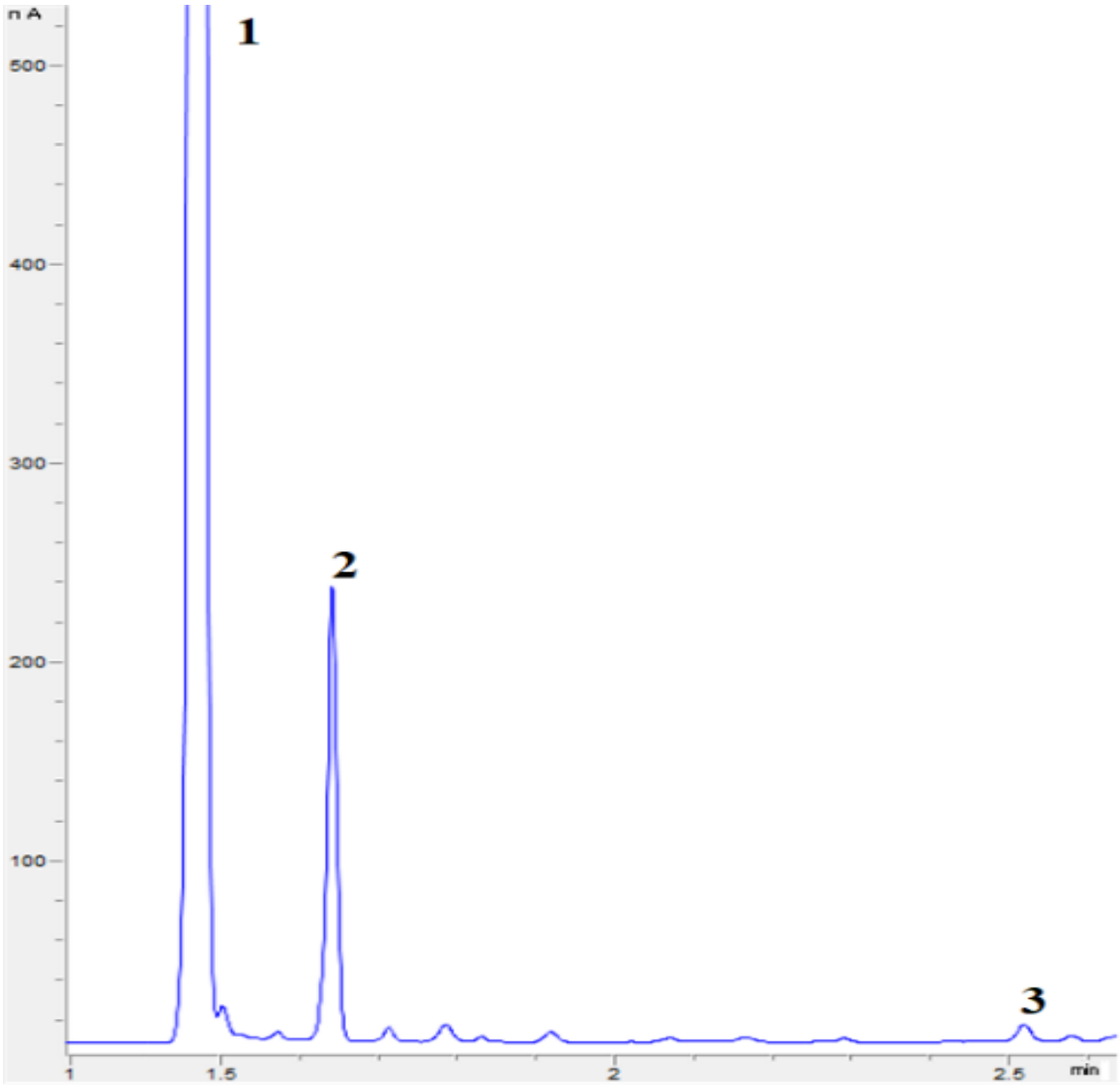


Рис.3.18. Хроматограма складу продуктів реакції перетворення ДГА у метиллактат на $5SnO_2/Al_2O_3$ (1) метанол, (2) метиллактат, (3) ДГА.

Таким чином, було показано, що змішаний оксид, який синтезовано простим з точки зору методом синтезу, а саме просочування носія, каталізує реакцію перетворення метанольного розчину дигідроксиацетону до метиллактату. При цьому саме ізольовані тетраедрічно координовані іони Sn^{4+} на поверхні $5SnO_2/Al_2O_3$ оксиду здатні продукувати високий, 86%, вихід метиллактату.

Висновки до розділу 3

• Запропоновано спосіб одержання SnO_2-вмісних каталізаторів для синтезу алкіллактатів з фруктози як поновлювальної сировини простим методом просочення гранульованого γ-Al_2O_3. За допомогою УФ-Vis спектроскопії встановлено наявність тетраедрічно координованих іонів $^{IV}Sn^{4+}$на поверхні зразків з 10-20 мас.% SnO_2. Знайдено, що допування SnO_2/Al_2O_3 оксидів 5 мас.% ZnO дозволяє одержувати зразки з наявними слабкими кислотними ($H_{0\,max}$ =+3.3) та оснóвними (H_{-max} =+7.2) центрами одночасно.

• Продемонстровано, що можливо одержати етиллактат з високим 50% виходом з концентрованих 13% розчинів фруктози у 98% етанолі на $20SnO_2/Al_2O_3$ та $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ каталізаторах при 160 °C в стаціонарному режимі, що може становити практичний інтерес.

• Досліджено перетворення метанольного розчину фруктози до метиллактату в проточному режимі. Знайдено оптимальні умови проведення реакції, а саме використання 4.8% розчину фруктози у 80% метанолі, температура реакції 180 °C, тиск 3.0 МПа при навантаженні на $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ каталізатор у 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/$мл_{кат}$/год (час контакту 11 хв), які дозволяють одержати метиллактат з виходом у 65 моль% при 100% конверсії фруктози.

• Запропоновано схему перетворення фруктози до алкіллактатів, за якою першу стадію альдольної деконденсації фруктози до дигідроксиацетону та гліцеральдегіду каталізують кислотні $^{IV}Sn^{4+}$ L-центри. Ці ж $^{IV}Sn^{4+}$ L-центри ініціюють останню стадію – ізомеризацію геміацеталю піровиноградного альдегіду до алкіллактату.

• Досліджено перетворення метанольного розчину дигідроксиацетону до метиллактату в проточному режимі. Знайдено, що $5SnO_2/Al_2O_3$ каталізатор забезпечує повну конверсію дигідроксиацетону з виходом метиллактату 80% при

температурі 150 °C. Це підтвердило припущення, що саме іони $^{IV}Sn^{4+}$, як L-центри, забезпечують перетворення дигідроксиацетону в метиллактат.

Розділ 4

Кислотний гідроліз фруктози до левулінової та мурашиної кислот.

Левулінова кислота (ЛК) - це біфункціональна хімічна речовина, що містить карбонільну та карбоксильну групи. Це дозволяє утворювати похідні, які є важливими для виробництва різноманітних хімічних сполук, особливо за участю карбонільних та карбоксильних груп. Вихід ЛК визначається текстурними характеристиками каталізатора та доступністю його кислотних центрів на поверхні. Природа і сила цих кислотних центрів визначають селективність цієї реакції для отримання високого виходу цільового продукту. Так, кислотні центри Бренстеда призводять до високої селективності при дегідратації цукрів до 5-ГМФ [138]. Кислоти Льюїса вважаються більш ефективними щодо подальшої конверсії 5-ГМФ до ЛК [106]. Тож, поєднання кислот Бренстеда та Льюїса є ефективним для перетворення вуглеводів у левулінову та мурашину кислоти. На сьогоднішній день досліджено лише декілька твердих кислот як каталізаторів перетворення вуглеводів з отриманням ЛК. Також, за останніх 20 років практично не знайдено нових стійких сильнокислотних матеріалів. Змішаний ZrO_2-SiO_2 оксид – це відома тверда кислота з $H_0 = –11.35$, яка має на поверхні Бренстедівські та Льюїсівські кислотні центри [161]. Нещодавно було знайдено, що допування системи ZrO_2-SiO_2 оксидами алюмінію призводить до утворення суперкислотних центрів з $H_0 = -14.52$ [115]. Нами було досліджено допування системи ZrO_2-SiO_2 оксидом стануму та знайдено, що це також приводить до утворення суперкислотних центрів, які характеризуються значеннями функції Гаммета $H_0 \geq -14.52$. В даному розділі представлено результати дослідження синтезу змішаних потрійних ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксидів та з'ясування оптимальних умов для утворення сильнокислотних центрів на їх поверхні. Також описуються результати досліджень каталітичної активності синтезованого суперкислотного ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду в реакції конверсії фруктози до левулінової та мурашиної

кислот. Умови синтезу каталізатора та умови проведення каталітичного експерименту описано в розділі 2.

4.1. Дослідження фізико-хімічних властивостей потрійного кислотного ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксиду, який синтезовано золь-гель методом

Дослідження кислотних та термічних властивостей синтезованих зразків, а також вивчення властивостей за допомогою електронної спектроскопії дифузного відбиття, адсорбційного та рентгенофазового аналізу проводилось за методиками, описаними в розділі 2.

Серію оксидних зразків з різним атомним співвідношенням Zr:Si:Sn синтезували золь-гель методом за методикою 2.2.2. Зразки ZrO_2–SiO_2–SnO_2 позначали як $Zr_xSi_ySn_z$, де *x, y* та *z* атомне співвідношення катіонів, виражене у відсотках. Всього було синтезовано 24 зразки з різним співвідношенням $Zr_xSi_ySn_z$, склад яких наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1.

Склад, текстурні та кислотні характеристики ZrO_2-SiO_2-SnO_2 зразків

№	Зразок	Zr/Si	Питома поверхня, $м^2/г$	Розмір пор, $см^3/г$	Середній діаметр пор, нм	Загальна кислотність, ммоль/г	Сила кислоти, H_0
1	$Zr_{21}Si_{67}Sn_{11}$	1/3.2	360	0.26	3.0	1.6	–14.52
2	$Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$	1/3.0	415	0.33	3.2	1.6	−14.52
3	$Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$	1/2.0	340	0.20	2.4	1.5	−14.52
4	$Zr_{23}Si_{64}Sn_{13}$	1/2.8	340	0.21	2.5	1.1	−14.52
5	$Zr_{23}Si_{55}Sn_{22}$	1/2.4	300	0.19	2.5	1.4	−13.75
6	$Zr_{35}Si_{60}Sn_5$	1/1.7	370	0.23	2.5	1.4	−13.75
7	$Zr_{15}Si_{60}Sn_{25}$	1/4.0	290	0.19	2.6	1.4	−13.75
8	$Zr_{10}Si_{60}Sn_{30}$	1/6.0	260	0.19	3.0	0.9	−13.75

9	$Zr_{16}Si_{66}Sn_{18}$	1/4.1	280	0.19	2.7	1.5	−13.75
10	$Zr_{35}Si_{53}Sn_{12}$	1/1.5	290	0.17	2.4	1.1	−13.16
11	$Zr_{10}Si_{50}Sn_{40}$	1/5.0	280	0.25	3.6	1.5	−12.44
12	$Zr_{20}Si_{45}Sn_{35}$	1/2.3	240	0.15	2.6	1.0	−12.44
13	$Zr_{30}Si_{50}Sn_{20}$	1/1.7	250	0.16	2.6	1.3	−12.44
14	$Zr_{15}Si_{53}Sn_{32}$	1/3.5	270	0.18	2.7	1.5	−12.44
15	$Zr_{27}Si_{65}Sn_{8}$	1/2.4	340	0.21	2.4	1.4	−12.44
16	$Zr_{10}Si_{75}Sn_{15}$	1/7.5	390	0.30	3.4	1.7	−11.35
17	$Zr_{23}Si_{71}Sn_{6}$	1/3.0	360	0.24	2.6	0.8	−11.35
18	$Zr_{15}Si_{45}Sn_{40}$	1/3.0	230	0.17	3.0	1.1	−11.35
19	$Zr_{30}Si_{40}Sn_{30}$	1/1.3	250	0.16	2.5	1.1	−8.2
20	$Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$	1/2.0	205	0.20	3.8	0.9	−8.2
21	$Zr_{5}Si_{70}Sn_{25}$	1/14.0	345	0.41	4.8		−8.2
22	$Zr_{45}Si_{45}Sn_{10}$	1/1.0	225	0.13	2.2	1.1	−5.6
23	$Si_{67}Sn_{33}$	-	300	0.6	8.0	1.3	−11.35
24	$Zr_{33}Si_{67}$	1/2.0	360	0.3	3.0	1.7	−11.35

Усім зразкам притаманна високорозвинена поверхня 200–415 $м^2/г$. Як видно з даних, представлених в таблиці, зі збільшенням кількості діоксиду олова та цирконію питома поверхня поступово зменшується. Середній діаметр пор при цьому для всіх синтезованих зразків становить більше 2 нм, що свідчить про їх мезопорувату структуру.

З рис. 4.1 видно, що криві розподілу пор за розміром, отримані за допомогою методу DFT з ізотерм десорбції, подібні для зразків $Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$ та SnO_2. Це може свідчити про формування окремої фази діоксиду олова в матриці $Zr_{33}Si_{67}$ при збільшенні кількості Sn^{4+}.

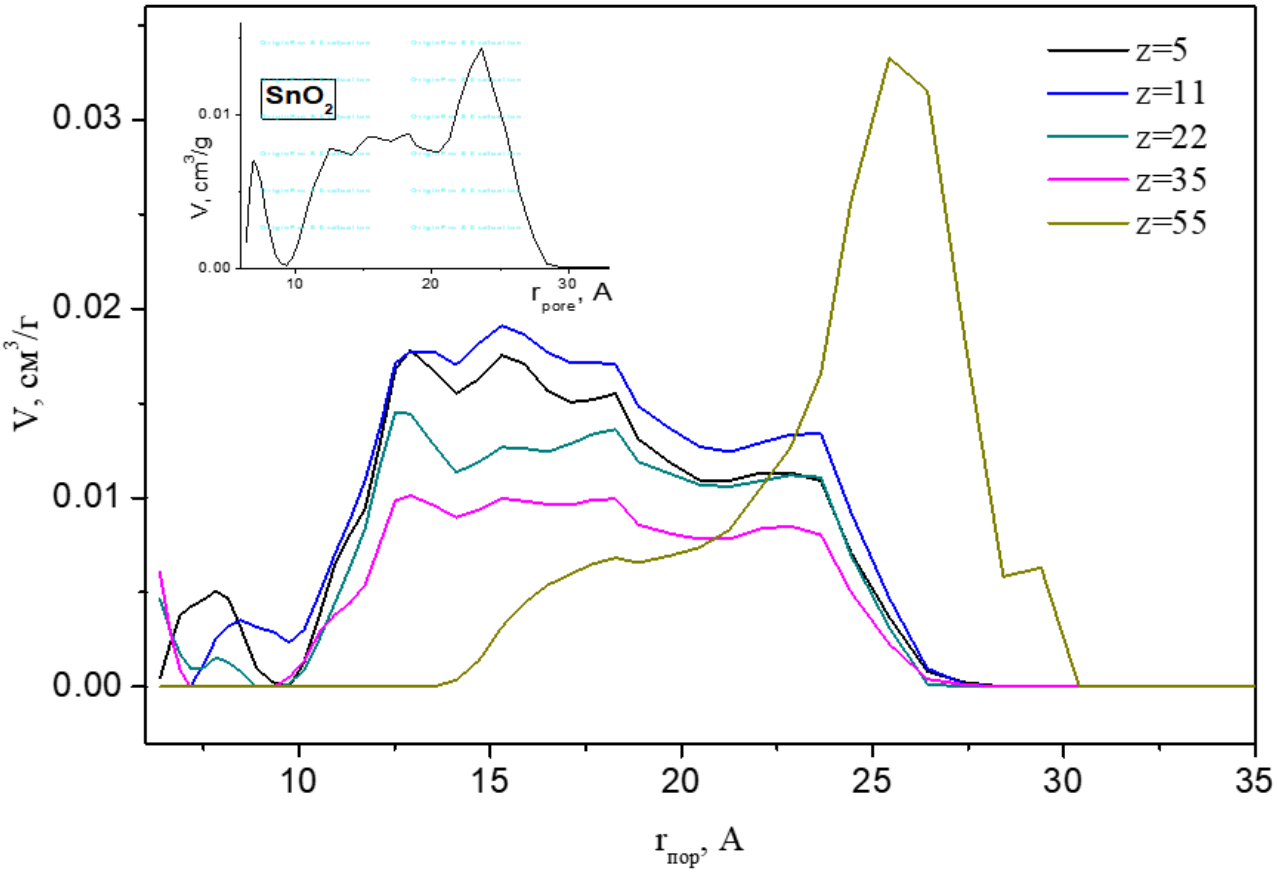


Рис. 4.1. Розподіл DFT за розмірами пор зразків SnO_2 та $Zr_xSi_ySn_z$, кальцинованих при 750 °C.

ТЕМ-зображення підтвердили, що мезопорувата структура оксиду ZrO_2-SiO_2–SnO_2 утворена шляхом агрегації та з'єднання нанорозмірних часточок (рис. 4.2). При цьому розмір часточок ZrO_2-SiO_2 збільшується майже в 10 разів з введенням іонів Sn^{4+}.

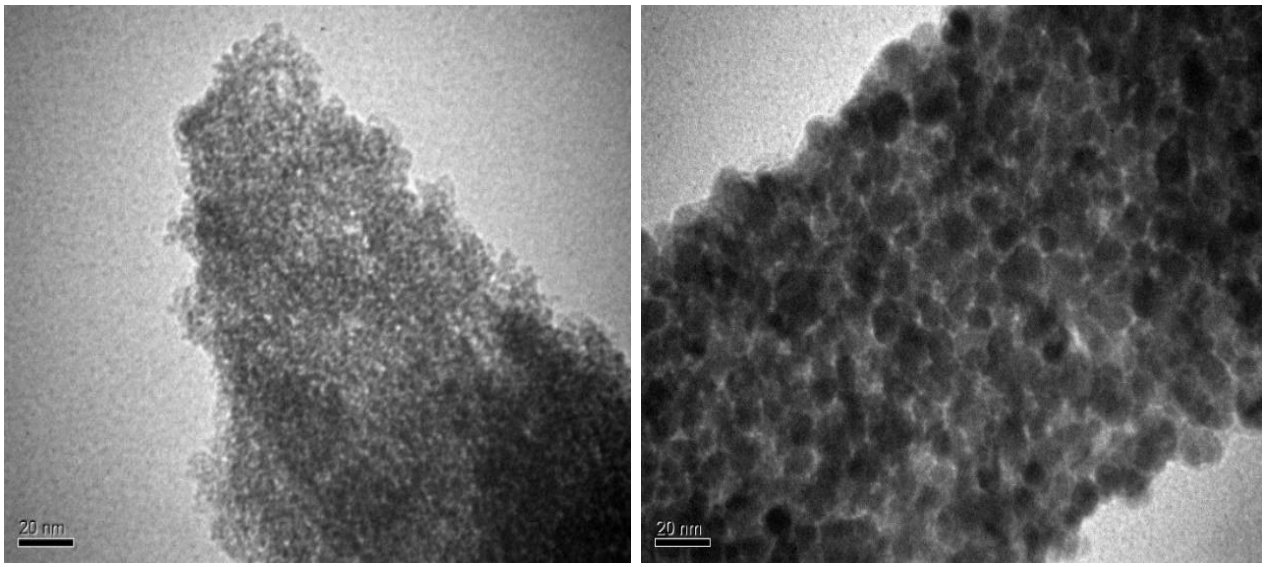


Рис. 4.2. Мікрофотографії ТЕМ зразків $Zr_{33}Si_{67}$ та $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$.

Відомо, що зразок $Zr_{33}Si_{67}$ залишається аморфним до температури прожарювання 950 °C [162]. Дослідження системи $Zr_xSi_ySn_z$ за допомогою диференціально-термічного аналізу показують, що кристалізація діоксидів не відбувається до 1000 °C коли концентрація іонів олова $z \leq 35$ та концентрація іонів цирконію не перевищує концентрацію іонів кремнію, тобто $x < y$. Це свідчить про високу ступінь гомогенності системи [163]. Подальше збільшення вмісту Sn^{4+} у зразку призводить до кристалізації SnO_2, яка починається при температурі 500 °C (рис. 4.3).

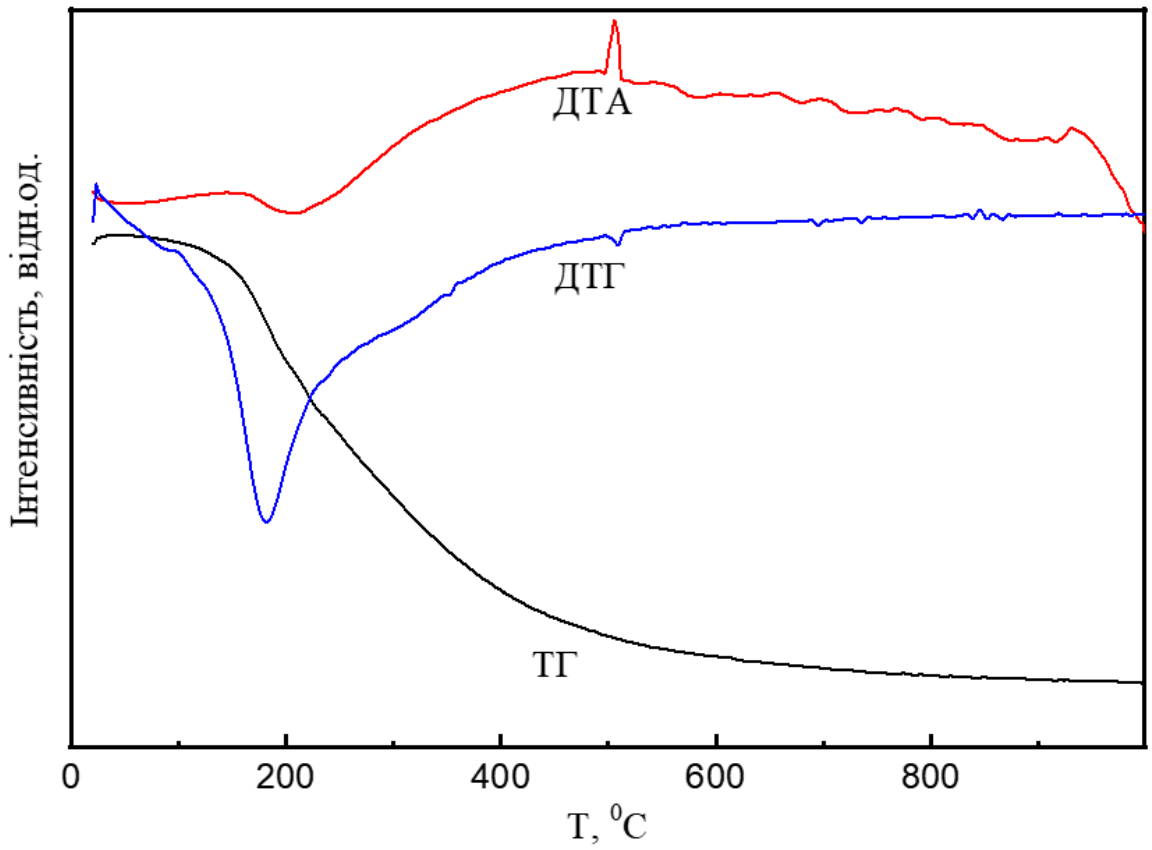


Рис. 4.3. Криві ТГ, ДТГ та ДТА зразка $Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$.

Відповідно до рентгенофазового аналізу (рис. 4.4), зразки з вмістом $Sn^{4+} \leq 25$ та $Zr^{4+} \leq 45\%$(ат.) є рентгеноаморфними: гало з широким максимумом при 30° та 51° відповідають положенню найбільш інтенсивних піків, характерних для тетрагонального ZrO_2 ($2\theta = 30.2°$ та 50.8°). Відсутність вузьких піків характеристичних для діоксиду олова для цих зразків вказує на його високу дисперсність на поверхні чи в об'ємі матриці ZrO_2-SiO_2, що співпадає з даними термогравіметричного аналізу. В зразках з високим вмістом діоксиду олова ($Sn^{4+} \geq 35$ ат.%) спостерігаються характерні піки при 2θ=26.6°;33.9°;38.0° та 51.8° (рис. 4.4), які відповідають тетрагональній модифікації кристалічного SnO_2 зі структурою рутилу [137] з середнім розміром кристалітів $d_{кр}$ = 6 нм.

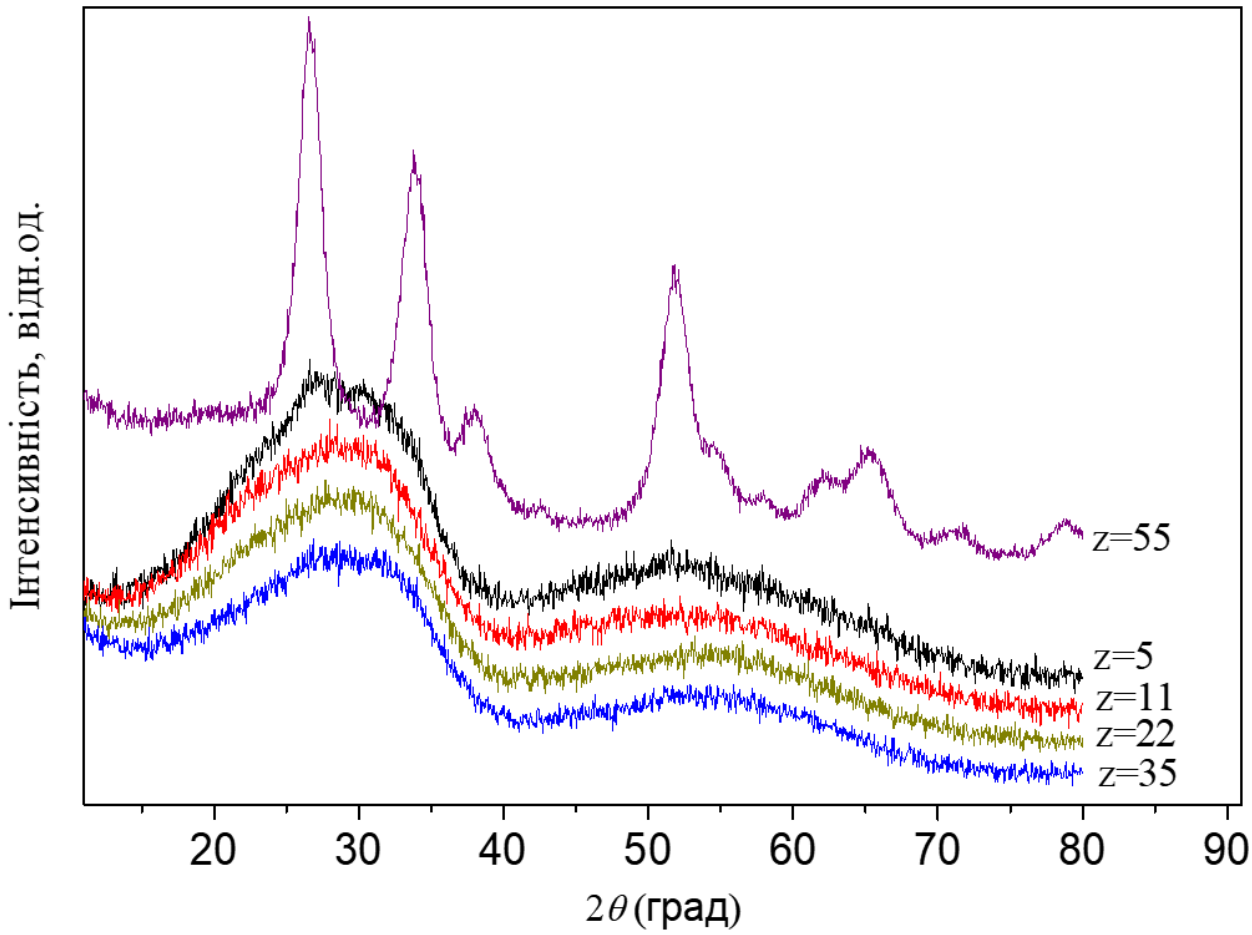


Рис. 4.4. Дифрактограми зразків $Zr_xSi_ySn_z$, кальцинованих при 750° С.

Введення іонів олова в матрицю ZrO_2-SiO_2 призводить до збільшення кислотності зразків (табл. 4.2). На рис. 4.5 представлена діаграма “склад ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксиду − сила кислотних центрів” для $Zr_xSi_ySn_z$ зразків.

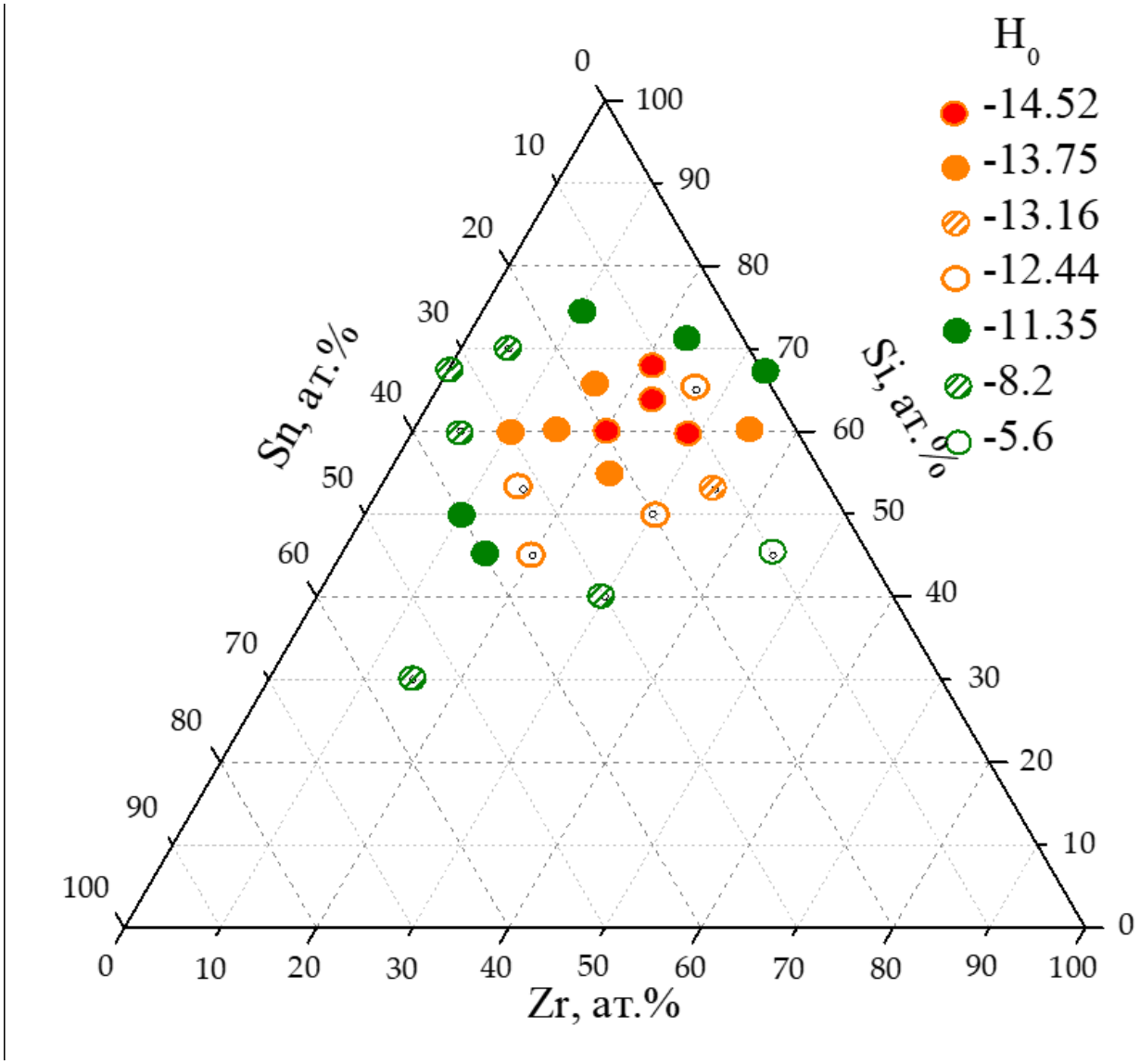


Рис. 4.5. Вплив складу ZrO_2-SiO_2-SnO_2 зразків на силу їх кислотних центрів ($-5.6 \geq H_0 \leq -14.52$)

Загальна концентрація кислотних центрів у зразках ZrO_2-SiO_2-SnO_2 становить від 0.9 до 1.7 ммоль/г (табл. 4.1). Поле концентрації суперкислотних центрів у ZrO_2-SiO_2-SnO_2 зразках із $H_0 \geq -12.44$ обмежується граничним вмістом катіонів: $10 \leq Zr^{4+} \leq 35$, $50 \leq Si^{4+} \leq 53$, $5 \leq Sn^{4+} \leq 40$ ат.%, з вузьким шлейфом вздовж співвідношення Si/Zr, що коливається від приблизно 2 до 4, з підвищенням вмісту Sn^{4+} до 40 ат.% (рис. 4.5, табл. 4.1). Найвища сила кислотних центрів ($H_0 = -14.52$) спостерігається для зразків, концентрація катіонів яких знаходиться в межах $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$ та $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$ ат.%.

Згідно з розподілом кислотних центрів (рис. 4.6) на поверхні зразка $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$, приблизно 10% центрів є суперкислотними ($-12.14 \geq H_0 \geq -14.52$), а 40% – сильно кислотними в інтервалі $-8.2 \geq H_0 \geq -12.14$, при загальній кислотності на рівні 1.5 ммоль/г. Для порівняння, поверхня зразка $Zr_{33}Si_{67}$ містить приблизно 45% кислотних центрів у діапазоні $-8.2 \geq H_0 \geq -11.35$.

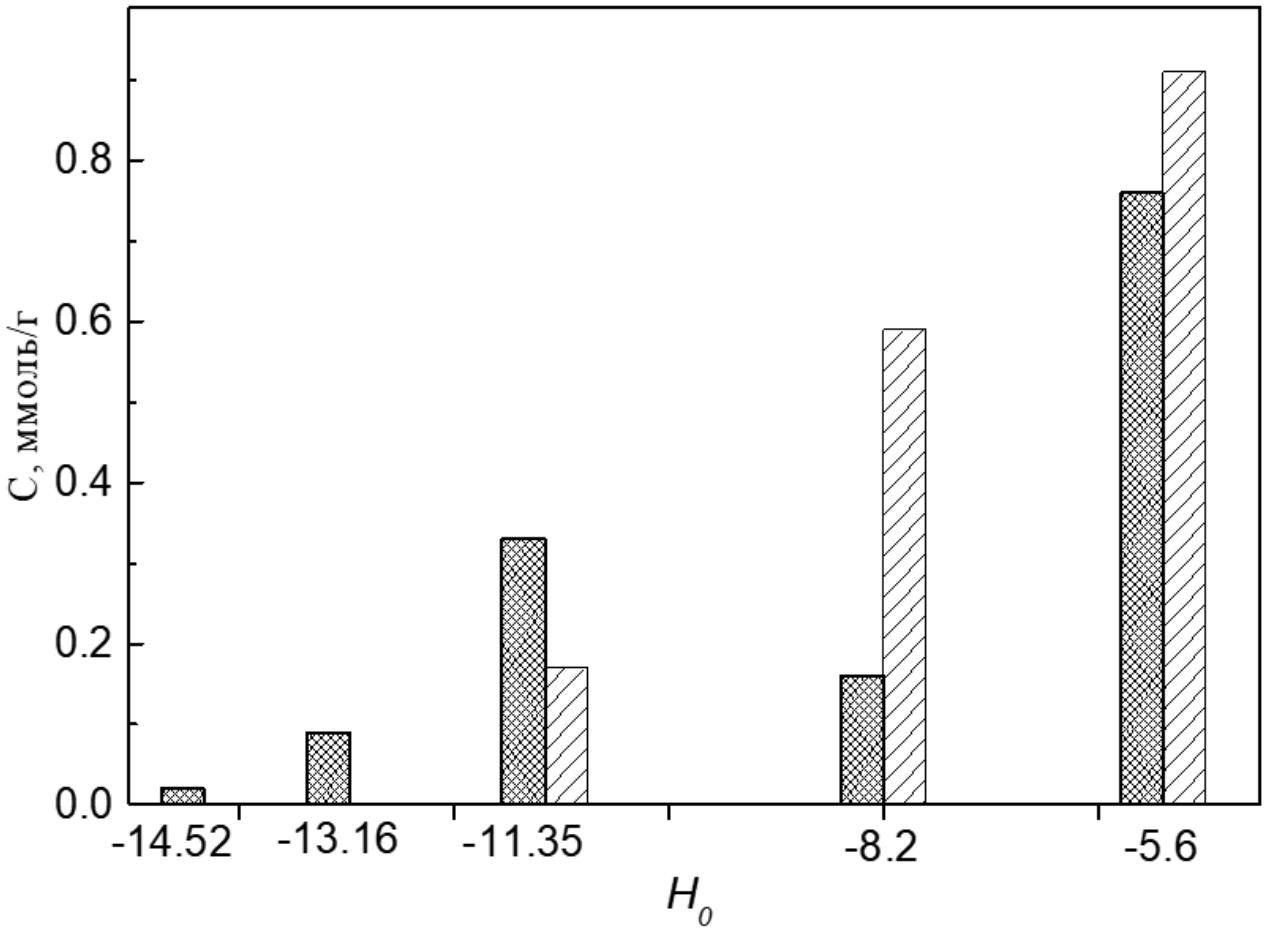


Рис. 4.6. Розподіл кислотних центрів за їх силою для $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ та $Zr_{33}Si_{67}$ оксидів.

Такий розподіл кислотних центрів корелює з активністю $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ зразка в реакції дегідратації 2-метил-3-бутин-2-олу (МБОН, 69 а.е.м) до 3-метил-3-бутен-1-іну (Mbyne, 66 а.е.м) та ізомеризації МБОН в 3-метил-2-бутен-1-аль (Prenal, m/e = 84). Це свідчить про наявність кислотних центрів Льюїса та Бренстеда, відповідно [164]. На рис. 4.7 видно, що крива

швидкості утворення Mbyne має широке гало в області 70 °C. Згідно з припущенням, викладеним в роботі [115], цей підйом інтенсивності утворення Mbyne пов'язаний із суперкислотними центрами Льюїса з $-12.14 \geq H_0 \geq -14.52$. Для ізомеризації МБОН на кислотних центрах Бренстеда в Prenal необхідні сильні кислотні центри з $H_0 > -12.44$. Наприклад, для зразка WO_3/ZrO_2 ($H_0 \geq$ -14.52) утворення піку Prenal спостерігається при 110 °C [165]. Для синтезованого $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ зразка максимальна швидкість утворення Prenal спостерігається при 110÷120 °C (рис. 4.7).

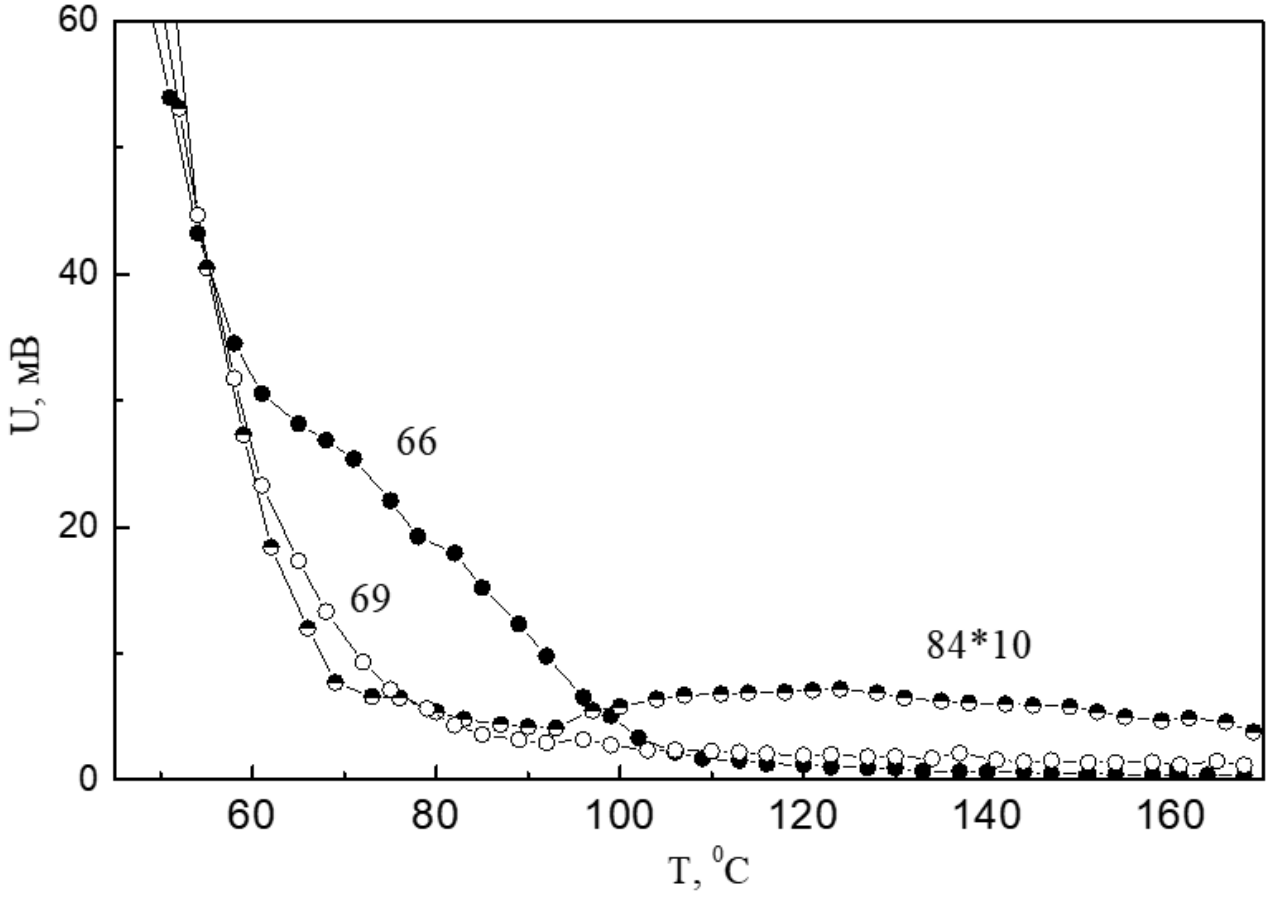


Рис. 4.7. ТПР спектр утворення Mbyne (66 а.е.м) та Prenal (84 а.е.м) з МБОН (69 а.е.м), адсорбованого на $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$.

Дані електронної спектроскопії дифузного відбиття надали можливість визначити стан катіонів олова в оксидній матриці. Зазначено, що катіони Sn^{4+} можуть перебувати у трьох різних типах координаційного оточення з

відповідними спектроскопічними ознаками: ізольовані тетраедрично (207 нм) та октаедрично (224 нм) координовані Sn^{4+}, а також гексакоординовані (280 нм) Sn^{4+}, які утворюють полімерні кластери [SnO_6], наприклад в структурі SnO_2 [137].

Проведений аналіз електронних спектрів дифузного відбиття зразків з вмістом Sn^{4+} до 25% (ат.) вказує на наявність в їх оксидній матриці ізольованих іонів Sn^{4+} в тетраедричному (206 нм) та октаедричному ($^{VI}Sn^{4+}$, 220 нм) оточенні аніонами кисню (рис. 4.8а).

Згідно літературних даних, октаедрично- та тетраедрично- координовані Sn^{4+} відносять до Бренстедівських та Льюїсівських кислотних центрів, відповідно [137]. Центрами Бренстеда можуть бути місткові -ОН групи на катіонах $^{VIII}Zr^{4+}$ та $^{IV}Sn^{4+}$ [166]. В спектрі зразка $Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$ спостерігається плече біля 272 нм (рис. 4.6 (а)), тому очевидно, що подальше зростання вмісту олова приводить до утворенням окремої фази SnO_2 (каситерит) [137].

Розрахована ширина забороненої зони, E_g, зменшується зі збільшенням вмісту олова в зразках, як видно на рис. 4.8 (б). Згідно з роботою [137], в який досліджували суперкислотні WO_3/ZrO_2 зразки, критерієм для виникнення суперкислотності є утворення кластерів WO_3 оптимального розміру, які характеризуються $E_g = 3.0 \div 3.2$ еВ. Для суперкислотних ZrO_2-SiO_2-SnO_2 зразків може служити критерієм ширина забороненої зони в електронних спектрах в інтервалі 3.8÷4.3 еВ. Відомо, що значення E_g для SnO_2 знаходиться на рівні 3.55 еВ [137], що близьке до ширини забороненої зони зразка $Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$ з високим вмістом олова (рис. 4.8 б).

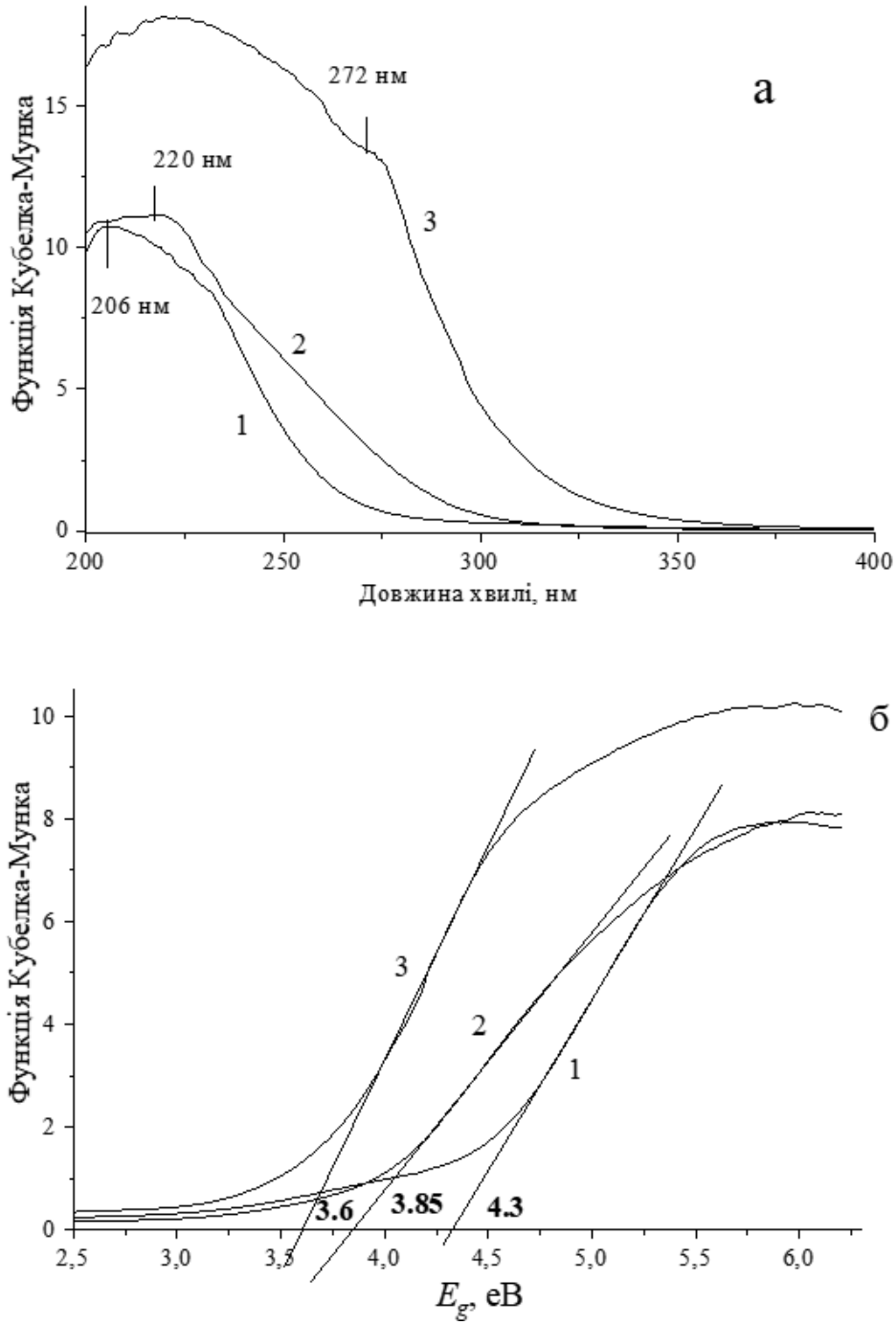
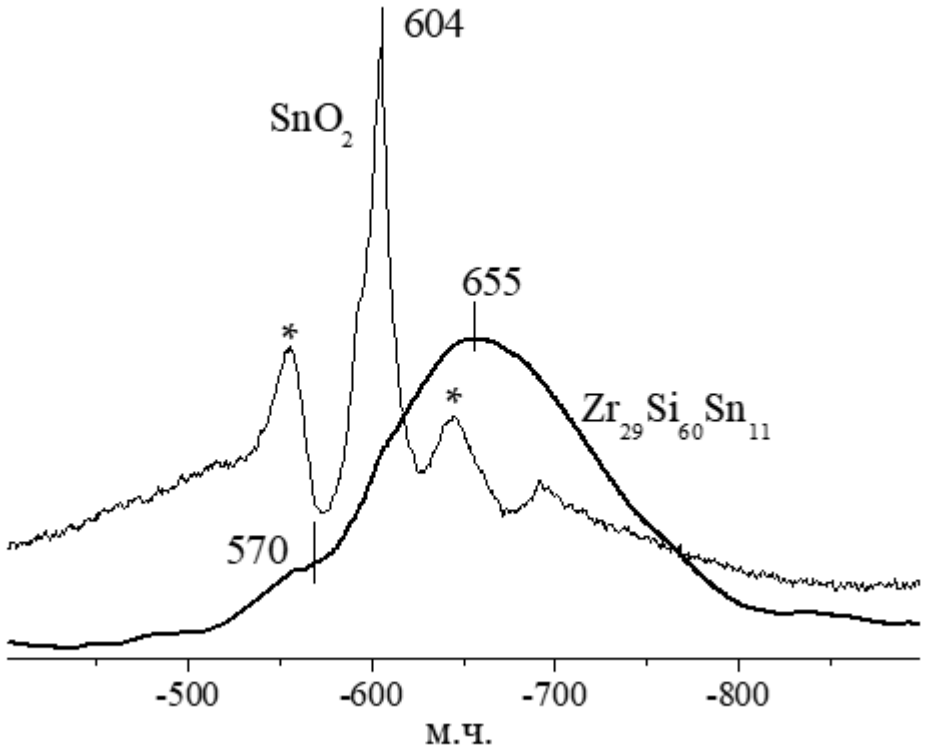


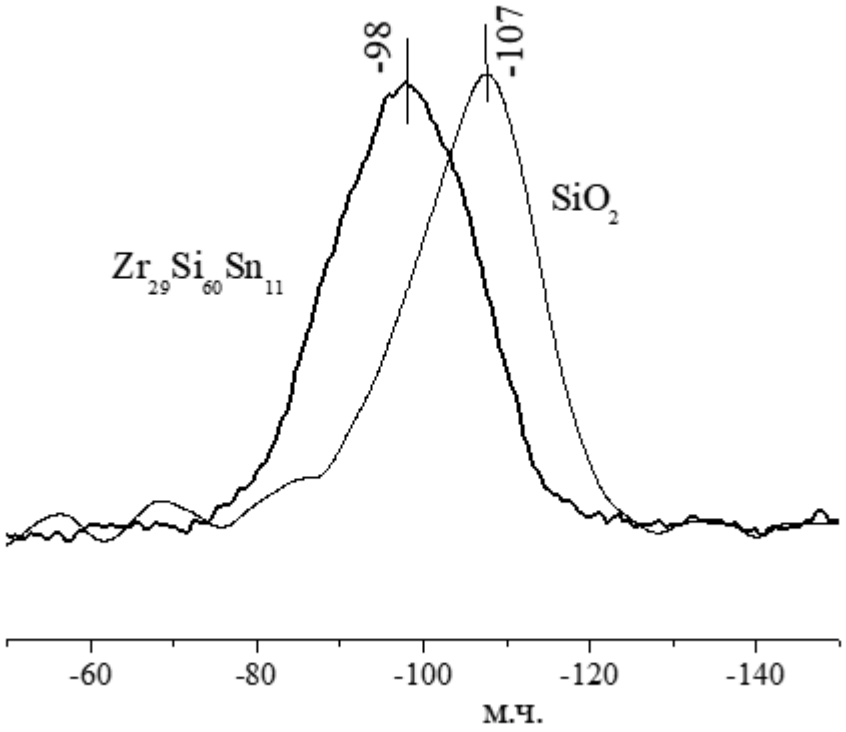
Рис. 4.8. UV-Vis спектр дифузного відбиття (*а*) та ширина забороненої зони (*б*) зразків $Zr_xSi_ySn_z$ з різними атомними співвідношеннями: *1* – $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$; *2* – $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$; *3* – $Zr_{15}Si_{30}Sn_{55}$

Наявність ізольованих тетраедрично та октаедрично координованих іонів Sn^{4+} в структурі ZrO_2-SiO_2-SnO_2 зразків підтверджується за допомогою спектрів ЯМР на ядрах ^{119}Sn. Наприклад, в спектрі зразка $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ можна виявити широкий сигнал, центрований в області $\delta \sim -650$ м.ч., що є характерним для

октаедрично координованого Sn^{4+} (рис. 4.9 а) [167]. Плече в області δ ~ −570 м.ч для зразка $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ свідчить про наявність тетраедрично координованих іонів $^{IV}Sn^{4+}$ [167, 168]. Хімічні зсуви в ^{119}Sn ЯМР спектрах для SnO_2 (каситериту) різного походження зазвичай центруються в області δ ~ −604 м.ч. [167]. З рисунку 4.9 (а) видно, що в аморфній матриці $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ спостерігається більше $^{VI}Sn^{4+}$ катіонів, причому високий польовий зсув сигналу, майже на 50 м.ч., вказує на підвищення електронної густини на ядрах ^{119}Sn у порівнянні з каситеритом.



а



б

Рис. 4.9. ^{119}Sn ЯМР спектри $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ та SnO_2 (*а*); ^{29}Si ЯМР спектри $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ та SiO_2 (*б*).

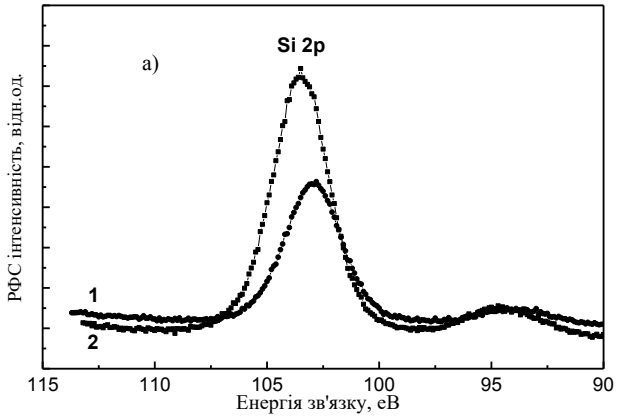
Зразок $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ демонструє в ^{29}Si ЯМР спектрі розширення та низькопольовий зсув на 9 м. ч. сигналу Q^4 (-98 м.ч.) у порівнянні з кремнеземом (-107 м.ч.) (рис. 4.9 б). Це свідчить про підвищення електронної густини на ядрах кремнію, яке відбувається за рахунок відтягування їх від іонів цирконію. Схожий зсув спостерігається в ^{29}Si ЯМР спектрах алюмосилікатів [169].

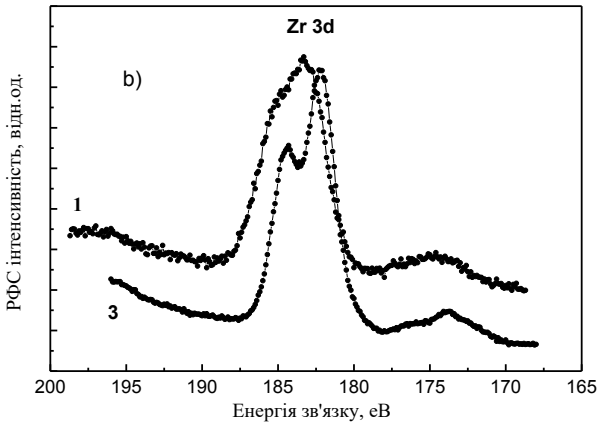
Стан поверхні синтезованих зразків також досліджувався за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Спектри Zr 3*d*-, Si *p*-, Sn 3*d*- та O 1s рівнів для зразка $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$, а також чистих оксидів ZrO_2, SiO_2 і SnO_2 представлено на рис. 4.10. Відповідні значення енергій зв'язку ($E_{зв}$) подано в табл. 4.2 і узгоджуються з теоретичними та експериментальними літературними даними [170,171].

Таблиця 4.2

Енергії зв’язку (±0.1 eV) остовних Zr 3*d*, Si 2*p*, Sn 3*d* and O 1*s* рівнів для синтезованих зразків

Зразок	Zr $3d_{5/2}$	Si $2p_{3/2}$	Sn $3d_{5/2}$	O 1*s*
$Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$	183.1	102.7	487.4	532.0
ZrO_2	182.3	-	-	530.2
SiO_2	-	103.5	-	532.9
SnO_2	-	-	486.7	530.7





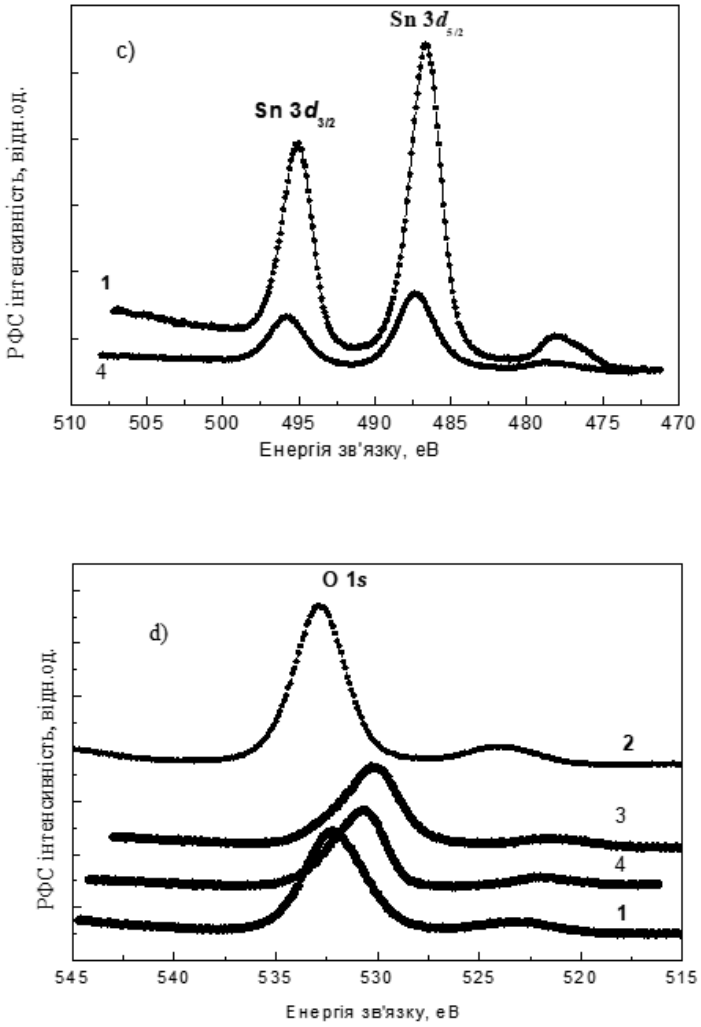


Рис. 4.10. Рентгенівські фотоелектронні спектри (a) Si 2*p*, (b) Zr 3*d*, (c) Sn 3*d* та (d) O 1*s* рівнів для синтезованих зразків: 1 - $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$, 2 - SiO_2, 3 - ZrO_2 and 4 - SnO_2

Для зразка $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$ спостерігається високоенергетичний зсув Zr $3d_{5/2}$ та Sn $3d_{5/2}$ рівнів в порівнянні з чистими ZrO_2 and SnO_2 оксидами (рис. 4.10, табл. 4.2). В той же час енергія зв’язку Si $2p_{3/2}$ рівня для $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$ зразка менша ніж в чистому SiO_2 оксиді (рис. 4.10, табл. 4.2). Схожий високоенергетичний зсув Zr $3d_{5/2}$-рівня в РФЕ спектрах циркону ($ZrSiO_4$) спостерігали автори [62].

Спектри Zr 3*d*-рівнів були розкладені на зв’язані пари компонент з параметрами ΔE ($3d_{3/2}$-$3d_{5/2}$) = 2.4 еВ, I3*d*3/2/I3*d*5/2 = 0.72, FWHM = 2.0 еВ (рис. 4.11).

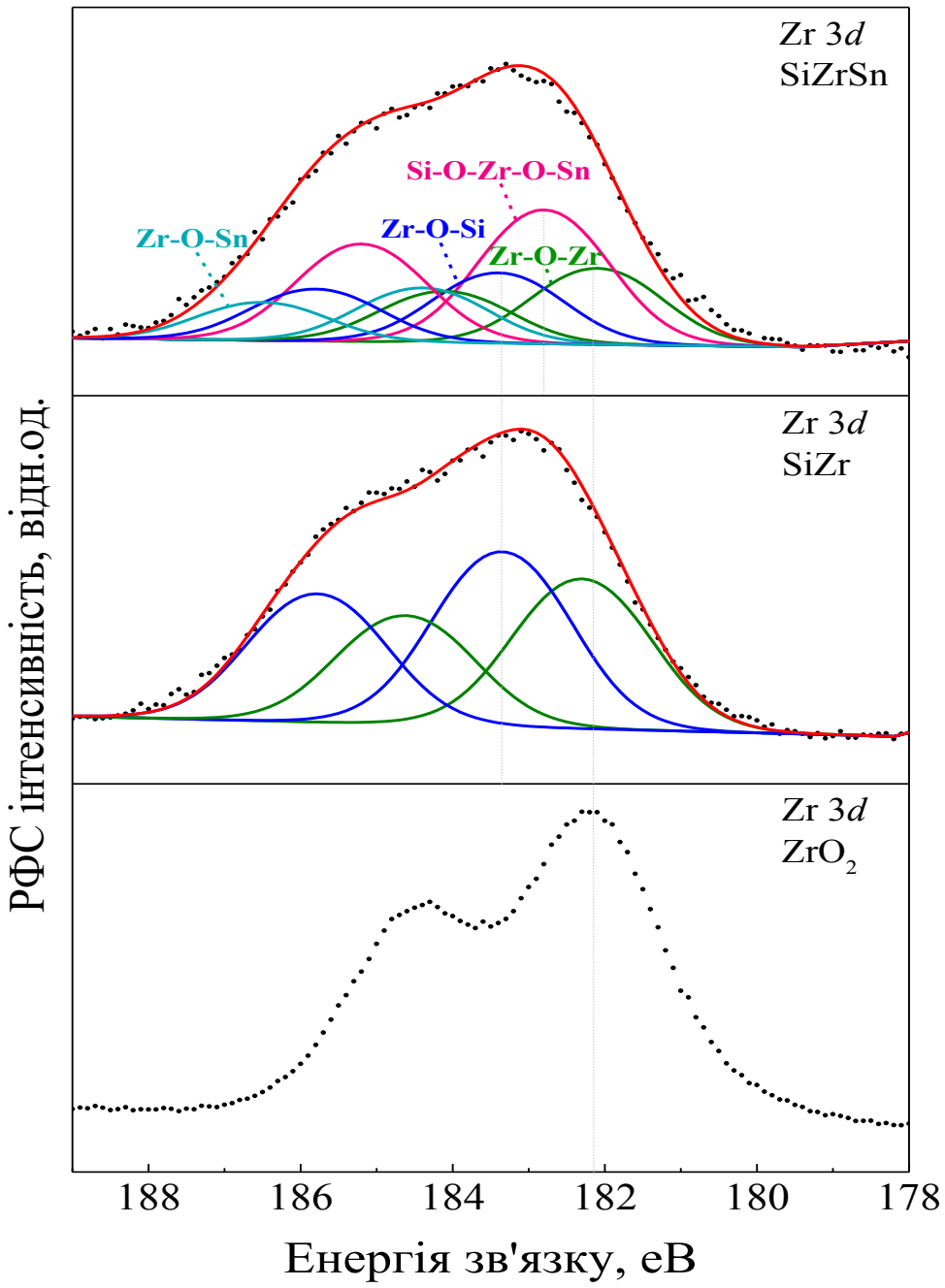


Рис. 4.11. Рентгенівські фотоелектронні спектри Zr 3*d*-рівня для $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$, $Zr_{33}Si_{67}$ та ZrO_2 зразків

Домінуючою в спектрі Zr 3*d*-рівня є компонента із $E_{зв} = 182.8$ еВ, яку можна віднести до Zr^{4+} станів зв'язку Sn-O-Zr-O-Si в $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$ (рис. 4.9). Спектральна особливість в області 183.4 еВ відповідає Zr^{4+} станам зв'язку Zr-O-Si в ZrO_2-SiO_2, що узгоджується з даними для $ZrSiO_4$ [172]. Компонента з

$E_{зв}$ = 182.1 еВ відповідає Zr^{4+} в ZrO_2 [171, 172], що співпадає з максимумом Zr $3d_{5/2}$-лінії реперного зразка ZrO_2 (рис. 4.11).

Максимуми Zr $3d_{5/2}$ і Sn $3d_{5/2}$-рівнів, що відповідають Zr^{4+} та Sn^{4+} в Zr-O-Sn-O-Si зв'язках $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$ (182.8 еВ та 487.3 еВ) зсунені у бік вищих енергій зв'язку порівняно з енергією вихідних диоксидів ZrO_2 і SnO_2 відповідно (182.2 еВ та 486.7 еВ) (табл. 4.3). Водночас, РФ-спектри внутрішніх Si $2p$-електронів зміщуються в бік нижчих енергій зв'язку в змішаних $Zr_{33}Si_{67}$ та $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$ оксидах. Подібний високоенергетичний зсув Zr $3d_{5/2}$-рівня в РФ-спектрах спостерігали також для ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3 оксиду [115]. Спостережувані зсуви в спектрах зразка $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$ можуть вказувати на зсув електронної густини від атомів цирконію до атомів кремнію та атомів олова вірогідно до атомів цирконію.

Таблиця 4.3

Значення енергій зв'язку ($E_{зв}$) рівнів Zr $3d$, Si $2p$ і Sn $3d$ в $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$, $Zr_{33}Si_{67}$, ZrO_2, SiO_2 та SnO_2 зразках

Зразок		Zr $3d_{5/2}$	Si $2p$	Sn $3d_{5/2}$
		$E_{зв}$, еВ	$E_{зв}$, еВ	$E_{зв}$, еВ
$Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$	Zr-O-Zr	182.1	102.9	487.3
	Sn-O-Zr-O-Si	182.8		
	Zr-O-Si	183.4		
	Zr-O-Sn	184.4		
$Zr_{33}Si_{67}$	Zr-O-Si	183.4	102.7	–
	Zr-O-Zr	182.3		
ZrO_2		182.2	–	–
SiO_2		–	103.4	–
SnO_2		–	–	486.7

Згідно одержаних даних, можна допустити, щонадлишковий позитивний заряд на катіонах цирконію та олова на поверхні ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду може формувати суперкислотні центри Льюїса ($H_0 > -12$). Не виключено, що сильні L-центри з $H_0 = -11.35$ саме для зразка $Zr_{20}Si_{60}Sn_{20}$ можуть утворювати тетраедрічно координовані іони $^{IV}Sn^{4+}$.

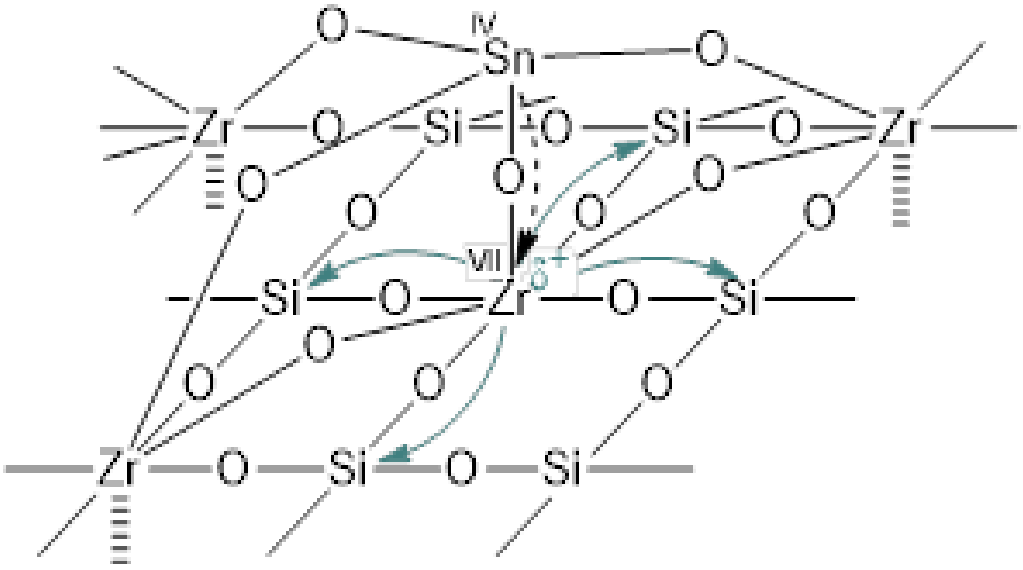


Схема 4.1. Модель L-центрів на поверхні потрійного ZrO_2–SiO_2–SnO_2 оксиду.

4.2. Дослідження каталітичних властивостей суперкислотного ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду

4.2.1. Активність суперкислотного ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду в реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом

Ацилювання Фріделя–Крафтса широко використовується у виробництві арилкетонів, де потрібні сильнокислотні каталізатори [173]. Ця реакція протікає на сильних або помірно сильних кислотних центрах Бренстеда, при цьому швидкість реакції прискорюється із збільшенням сили кислоти та кількості

кислотних центрів [174]. Процес здійснюється у промисловості в стаціонарних умовах з використанням ацилгалогенідів як ацилюючих агентів і гомогенних кислот Льюїса, таких як безводні галогеніди металів, як каталізаторів. Останнім часом різні тверді кислоти були випробувані як каталізатори для ацилювання низькомолекулярних ароматичних сполук: гетерополікислоти, HZSM-5, H-Beta та ін. Перше промислове застосування цеолітів для ацилювання анізолу та вератролу запровадили в Rhodia Chemie Corp. [175]. Однак слід зазначити, що в той час як ацилювання фенолів і ароматичних ефірів алкіл/арилхлоридами здійснюється з дуже хорошими виходами та селективністю, результати, отримані з низькоактивованими ароматичними кільцями, такими як толуол і бензол, є гіршими, особливо коли використовуються менш реакційноздатні ацилюючі агенти, такі як карбонові кислоти та їх ангідриди. Швидке «закоксовування» каталізатора, а саме цеолітів, внаслідок осадження «коксу» в мікропорах, сильно обмежує використання цих матеріалів у промислових процесах. Висока кислотність синтезованого нами потрійного ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду зумовлює його високу активність у реакціях, що протікають з перенесенням протона. Також цей потрійний оксид є мезопоруватим з розвиненою питомою поверхнею. Тому нами було протестовано синтезований суперкислотний ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксид (атомне співвідношення Zr:Si:Sn = 11:29:60) як каталізатор в реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом.

Реакції ацилювання протікають досить повільно, тому їх зазвичай досліджують в стаціонарних умовах, наприклад, шляхом перемішування розчину ацилювального агента в толуолі над твердим каталізатором в автоклавах [176]. Ми проводили реакцію ацилювання толуолу оцтовим ангідридом зі стаціонарним шаром каталізатора у проточному реакторі, який є більш прийнятний для промисловості.

Ацилювання толуолу оцтовим ангідридом по Фріделю–Крафтсу є дуже селективним процесом отримання 4-метилацетофенону (схема 4.2), який інтенсивно використовується в косметиці та парфумерії. Продуктами реакції

також є оцтова кислота (одна молекула на кожну молекулу використаного ангідриду) та біля 2% 2- та 3-метилацетофенонів.

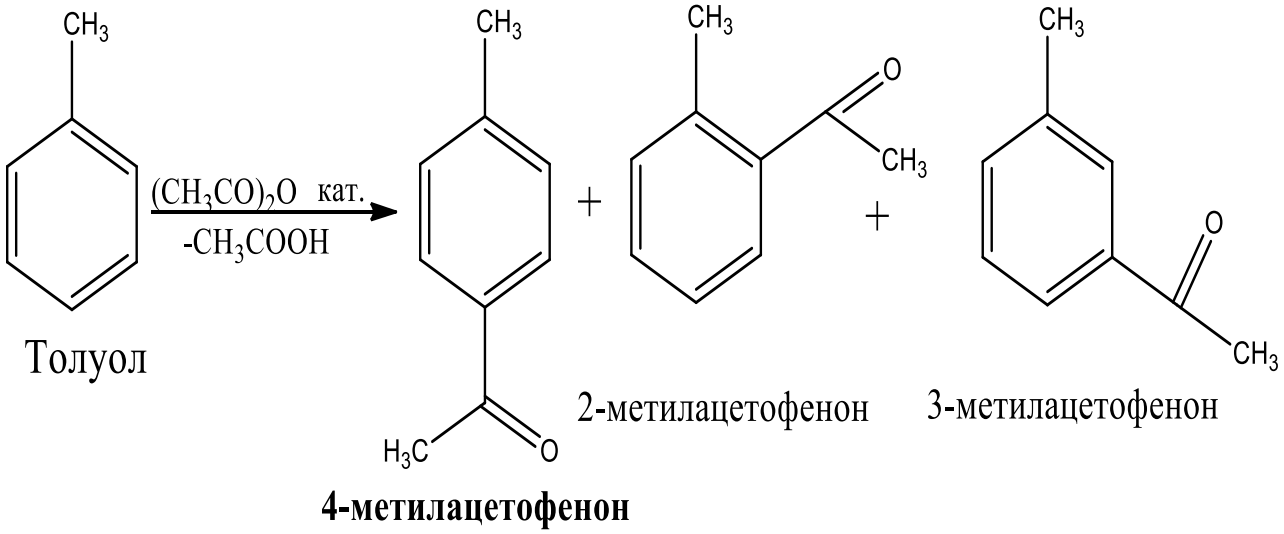


Схема 4.2.Схема перетворення толуолу в 4-метиацетофенон

Реакцію ацилювання толуолу оцтовим андгідридом (ОА) проводили в проточному режимі зі стаціонарним шаром каталізатора. В скляний реактор завантажували 1 $см^3$ (1 г) каталізатора, подавали суміш оцтовий ангідрид:толуол (1:10) з навантаженням 2 ммоль ОА/$г_{кат}$/год. Розмір часток каталізатора був 0.5-2 мм. Реакцію проводили в потоці аргону (10 мл/хв) у діапазоні температур 130-160 °С. Одержані результати аналізували на газовому хроматографі. На рис. 4.12 представлені результати конверсії ангідриду за різних температур реакції для $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатора. При температурі 130 °С при 20% конверсії ОА спостерігається утворення оцтової кислоти на рівні 20%, але не відбувається утворення n-метилацетофенону. При підвищенні температури суттєво збільшується конверсія ангідриду до майже 100% і спостерігається утворення більше 40% 4-метилацетофенону. При температурі 160 °С вихід основного продукту падає, як і знижується конверсія оцтового ангідриду.

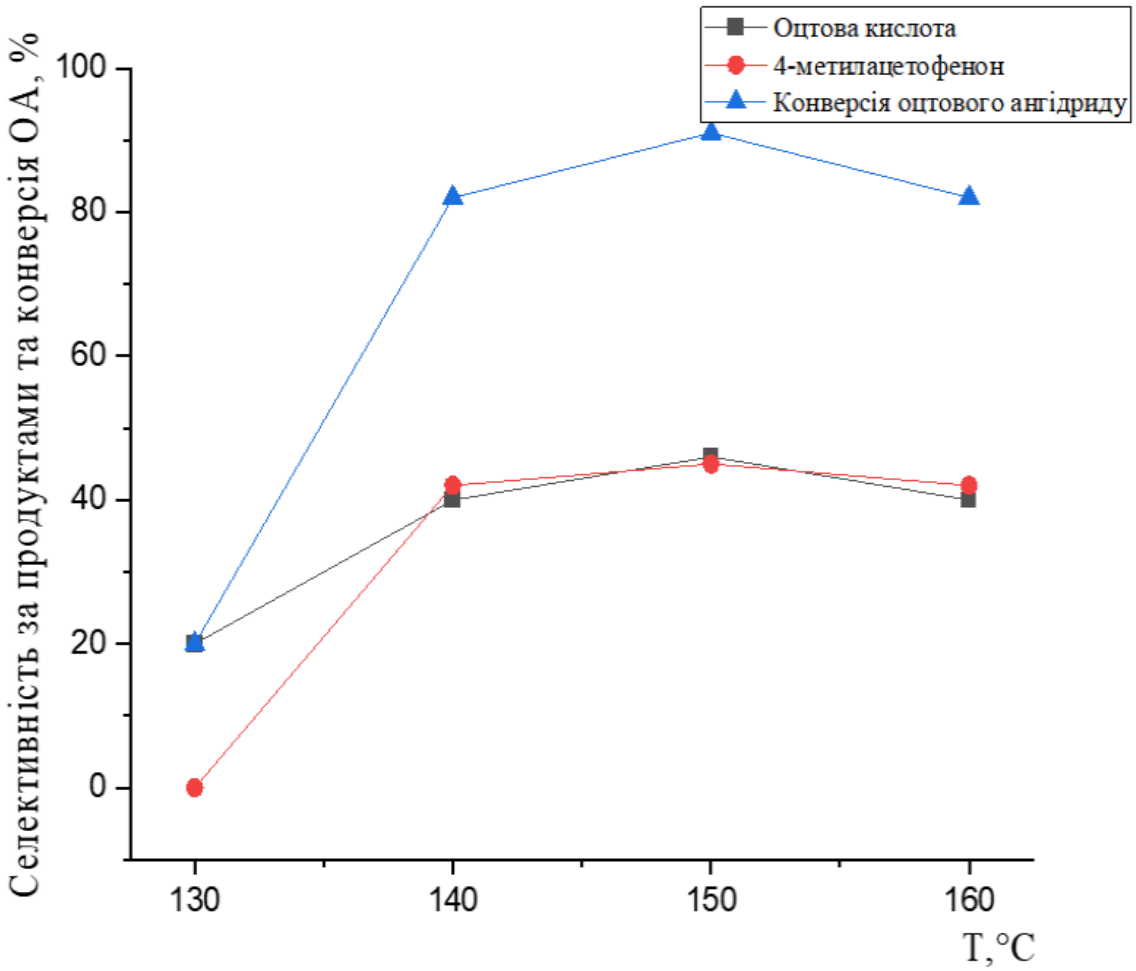


Рис. 4.12. Конверсія оцтового ангідриду та селективність за продуктами реакції залежно від температури. Умови реакції: ацетангідрид:толуол (1:10), 0.85 ммоль ОА/$г_{кат}$/год, $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатор (1 г), 1.4 год.

Найкращий результат виходу 4-метилацетофенон відбувається при температурі 150 °C, тому подальші експерименти при різному навантаженні на каталізатор проводили при цій температурі. Під час зміни навантаження на каталізатор з 0.42 до 2 ммоль ОА/$г_{кат}$/год, спостерігалось спочатку поступове збільшення селективності за 4-метилацетофеноном. Найкращий вихід 4-метилацетофенону склав 45% при навантаженні на каталізатор 0.85 ммоль ОА/$г_{кат}$/год.

Суперкислотний каталізатор $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ забезпечує практично 100%-у конверсію ангідриду з 45%-вою селективністю за 4-метилацетофеноном при проведенні реакції протягом 1.4 год контакту при температурі 150 °C. Важливо

відзначити, що схожий результат був отриманий на менш кислотному H-бета цеоліті в стаціонарних умовах з тривалістю реакції 4 годин при 150 °C і співвідношенню толуолу до оцтового ангідриду = 20:1 [176]. Регенерація використаного каталізатора $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ за допомогою кальцинування при 500 °C протягом 2 годин дозволяє повністю відновити його активність.

4.2.2. Конверсія фруктози до левулінової та мурашиної кислот на суперкислотному ZrO_2-SiO_2-SnO_2 каталізаторі

Як відзначалось в Розділі 1 левулінову кислоту (ЛК) зазвичай отримують із цукрів С6 (тобто фруктози або глюкози) шляхом послідовного процесу дегідратації та регідратації з використанням кислотних каталізаторів. Як показано на схемі 4.3, фруктоза спочатку дегідратується в кислих умовах (зазвичай кислотні центри Бренстеда) з утворенням проміжної сполуки 5-гідроксиметилфурфуролу (5-ГМФ). а потім на кислотних центрах Льюїса відбувається регідроліз 5-ГМФ у присутності води з утворенням ЛК та мурашиної кислоти (МК). Тобто, теоретично одна молекула фруктози перетворюється у одну молекулу мурашиної кислоти та одну молекулу левулінової кислоти.

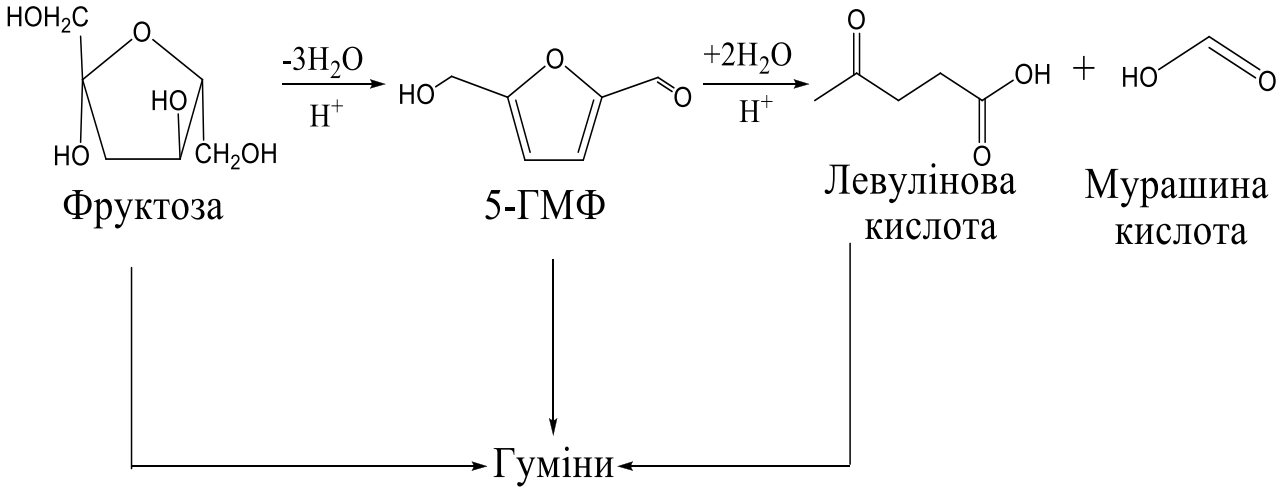


Схема 4.3. Перетворення фруктози до левулінової та мурашиної кислот

Для реакції дегідратації 20 мас.% фруктози як каталізатори випробовували висококислотний ZrO_2-SiO_2 ($Zr_{33}Si_{67}$) ($H_0 \geq -11.35$) та суперкислотний ZrO_2-SiO_2-SnO_2 ($Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$) ($H_0 \geq -14.52$) оксиди.

На рис. 4.13 наведено результати виходу продуктів за різних температур реакції для $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатора. Слід зазначити, що для каталізатора $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ конверсія фруктози становить> 99% у всьому діапазоні досліджуваної температури. Перетворення фруктози на менш кислому каталізаторі, $Zr_{33}Si_{67}$, становить< 90% у всьому діапазоні досліджуваної температури. При температурі 160 °C на $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізаторі спостерігається неповне перетворення проміжного продукту 5-ГМФ – його вихід 38мол%, при цьому вихід левулінової та мурашиної кислот склав 45 мол.% і 50 мол.% відповідно (рис.4.13). Зі збільшенням температури реакції до 170 °C вихід 5-ГМФ зменшився удвічі, а вихід ЛК збільшився до 57%. При 180 °C 5-ГМФ не спостерігається, а вихід обох кислот досягає максимуму (левулінова кислота – 71 мол.%, мурашина кислота – 75 мол.%). При температурі 190 °C вихід обох кислот зменшується, при цьому збільшується кількість гумінів, які утворюються як побічний продукт. Тож температура 180 °C вибрана для подальших досліджень цієї реакції.

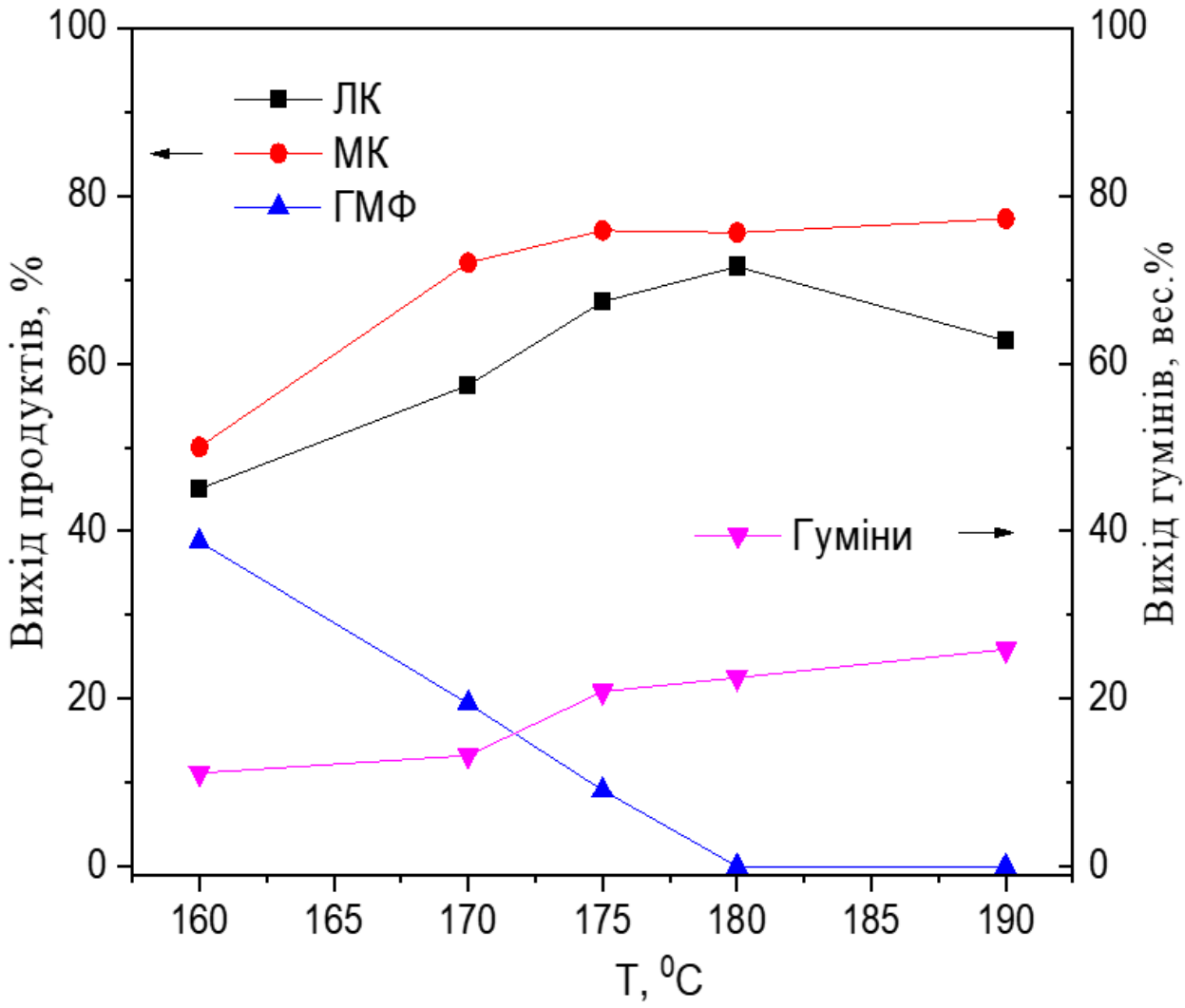


Рис. 4.13. Вихід продуктів реакції залежно від температури. Умови реакції: фруктоза (2 г, 11.1 ммоль, 20 мас.%), H_2O (10 мл), $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатор (0.1 г), 5 год.

На рис. 4.14 наведено результати конверсії фруктози та виходу продуктів залежно від часу реакції при температурі 180 °C для $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатора. При збільшенні тривалості реакції з 1 год до 3.5 год, конверсія фруктози досягла > 99%, при цьому збільшувалась селективність за обома кислотами, а вихід 5-ГМФ зменшувався та через 3.5 години цей проміжний продукт зовсім не спостерігався у спектрах ^{13}C ЯМР. Отже, в цих умовах гідратація 5-ГМФ до кислот, як перша стадія реакції, була швидшою, ніж дегідратація фруктози, друга стадія. Вихід продуктів реакції, а саме левулінової та мурашиної кислот через 3

год від початку реакції склав 82 мол.% та 92 мол.% відповідно. На менш кислому каталізаторі $Zr_{33}Si_{67}$ за 3.5 год відбувалася неповна (90%) конверсія фруктози з утворенням наступних продуктів – МК (80 мол.%), ЛК (60 мол.%) та як основний побічний продукт 5-ГМФ (16 мол.%).

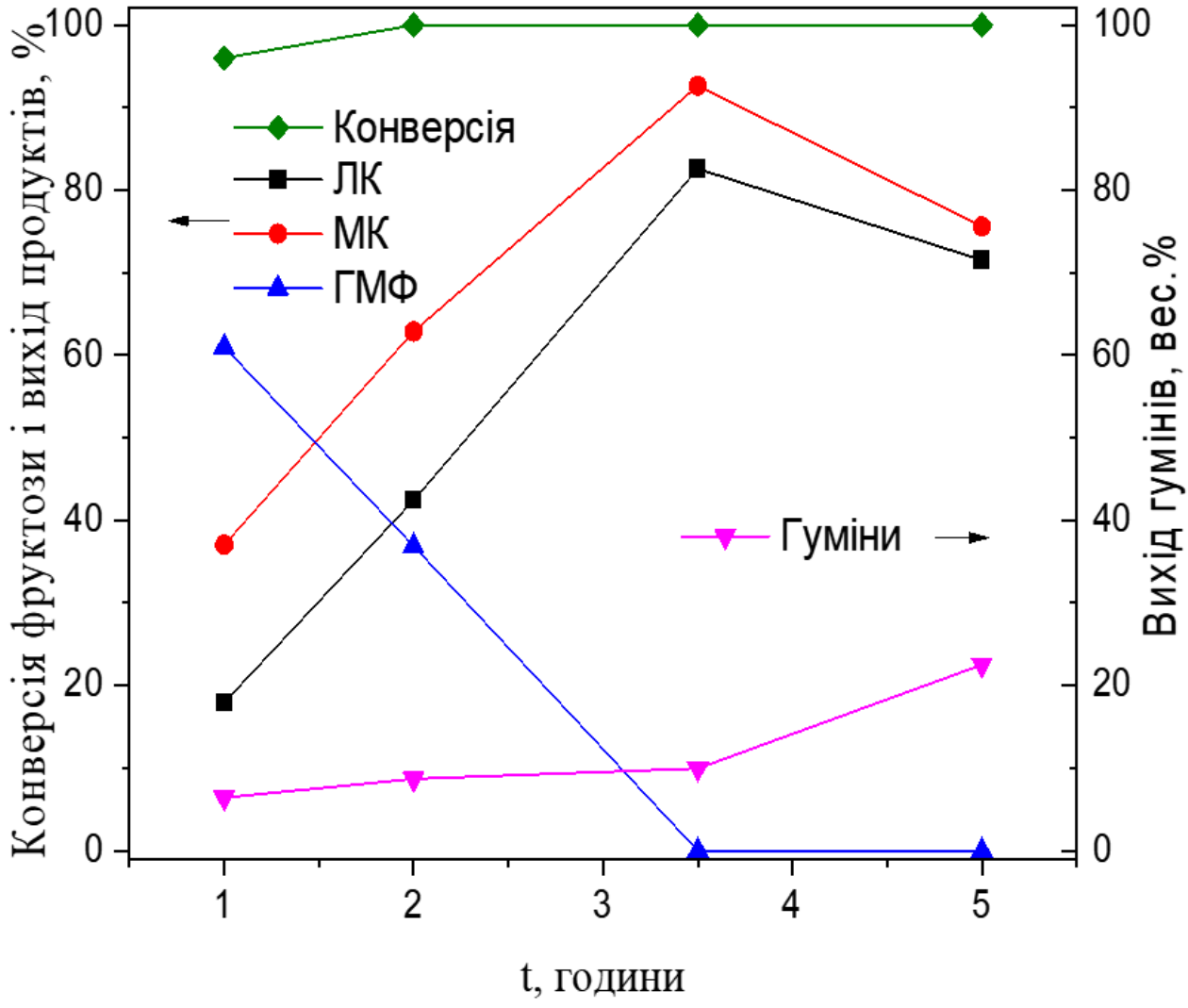


Рис. 4.14 Конверсія фруктози, та вихід продуктів залежно від часу проведення реакції. Умови реакції: фруктоза (2 г, 11.1 ммоль, 20 мас.%), H_2O (10 мл), $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатор (0.1 г), 180 °C.

Важливим параметром для досягнення оптимального виходу цільового продукту є співвідношення фруктози до каталізатора. Дослідження, зазначене у роботі [105], вказує, що оптимальним є співвідношення фруктози до каталізатора

1:1 при використанні сульфосмоли як каталізатора. В іншому дослідженні [177, 178] було виявлено, що зниження співвідношення нижче цього значення призводить до поступового зменшення виходу левулінової кислоти. Наші експерименти при температурі (180 °C, 5 год) показали, що на каталізаторі $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ відбувається повне перетворення фруктози з виходом левулінової кислоти на рівні 80-90% від теоретичного при співвідношенні фруктози до каталізатора 20:1 (рис. 4.15). Зазначена невелика кількість каталізатора може бути пояснена наявністю на його поверхні суперкислотних центрів (табл. 4.1), оскільки відомо, що високий вихід ЛК залежить від сили кислотних центрів каталізатора. У випадку експериментів без каталізатора спостерігається лише невелика дегідратація фруктози - 21 моль% 5-ГМФ - при конверсії на рівні 27%.

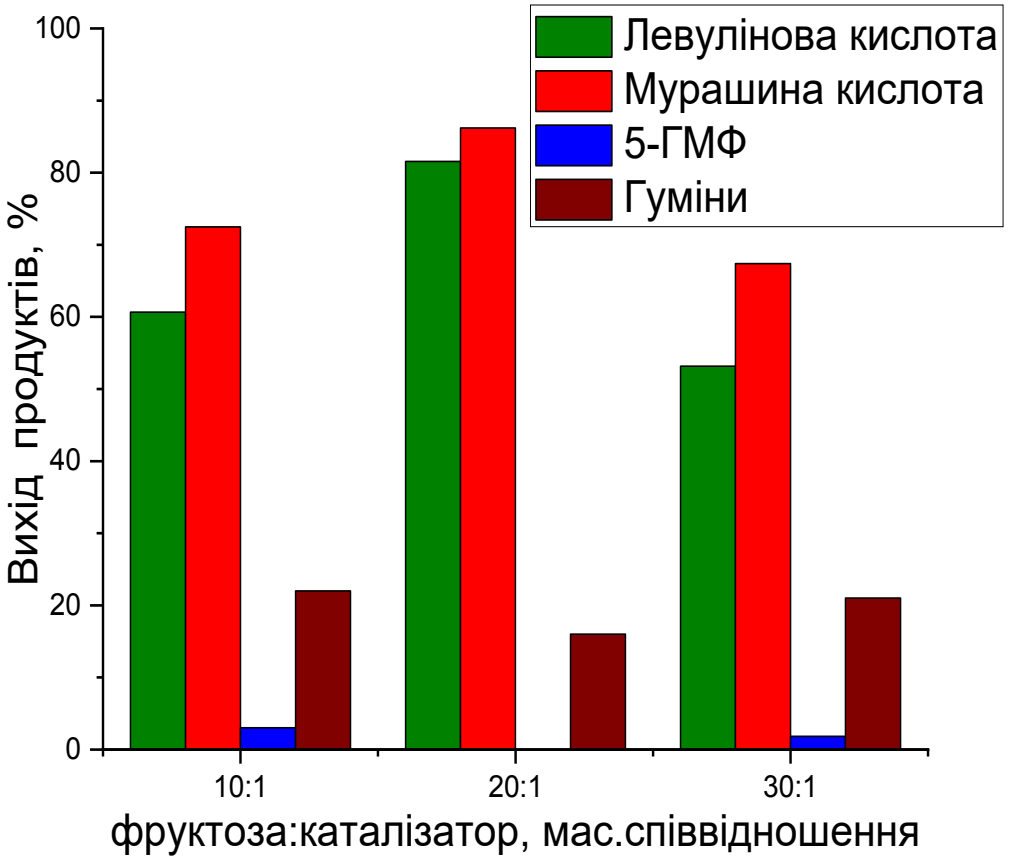


Рис. 4.15 Вплив концентрації каталізатора на вихід продуктів. Умови реакції: фруктоза (2 г, 11.1 ммоль, 20 ваг.%), H_2O (10 мл), $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатор, 180 °C, 5 год.

Хоча теоретично передбачено, що одна молекула фруктози перетворюється у одну молекулу мурашиної кислоти та одну молекулу левулінової кислоти, експериментальні дані свідчать про значний розбіжний вихід цих продуктів, що виходить за межі співвідношення 1:1. У дослідженні визначено чотири потенційні шляхи утворення надлишку мурашиної кислоти в залежності від умов реакції, а саме через утворення фурфурилового спирту, фурфуролу, виноградного альдегіду та D-еритрози. У цьому дослідженні також припущено, що вихід левулінової кислоти може зменшуватися через її реакцію з фруктозою, що призводить до утворення гумінів. Загалом, розчинні та нерозчинні гуміни зазвичай утворюються в кількості, що становить не менше 5-10% від загального виходу продукту.

Наш експеримент підтвердив, що збільшення температури та часу реакції сприяє збільшенню кількості нерозчинних гумінів (рис. 4.13, 4.14). Також було встановлено, що збільшення кількості каталізатора і, відповідно, кислотних центрів призводить до збільшення кількості нерозчинних гумінів. Наприклад, при співвідношенні фруктоза-каталізатор 20:1 (0.1 г $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатора) кількість нерозчинних гумінів складала майже 10 мас.%, а при співвідношенні фруктоза-каталізатор 10:1 (0.2 г $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатора) кількість нерозчинних гумінів зростала до більш ніж 17 мас.%.

Стабільну роботу $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатора досліджували шляхом його повторного використання у 3-х послідовних експериментах за оптимальних умов проведення реакції (рис. 4.16). Після закінчення кожного експерименту продукт відділяли від каталізатора фільтруванням через паперовий фільтр. Між експериментами висушені залишки на фільтрі поміщали в муфельну піч (SX-4–10, Zhongxingweiye Instrument Co. Ltd., Пекін, Китай) і прожарювали при 550 °C протягом 1 години для відділення каталізатора від органічних залишків (гумінів).

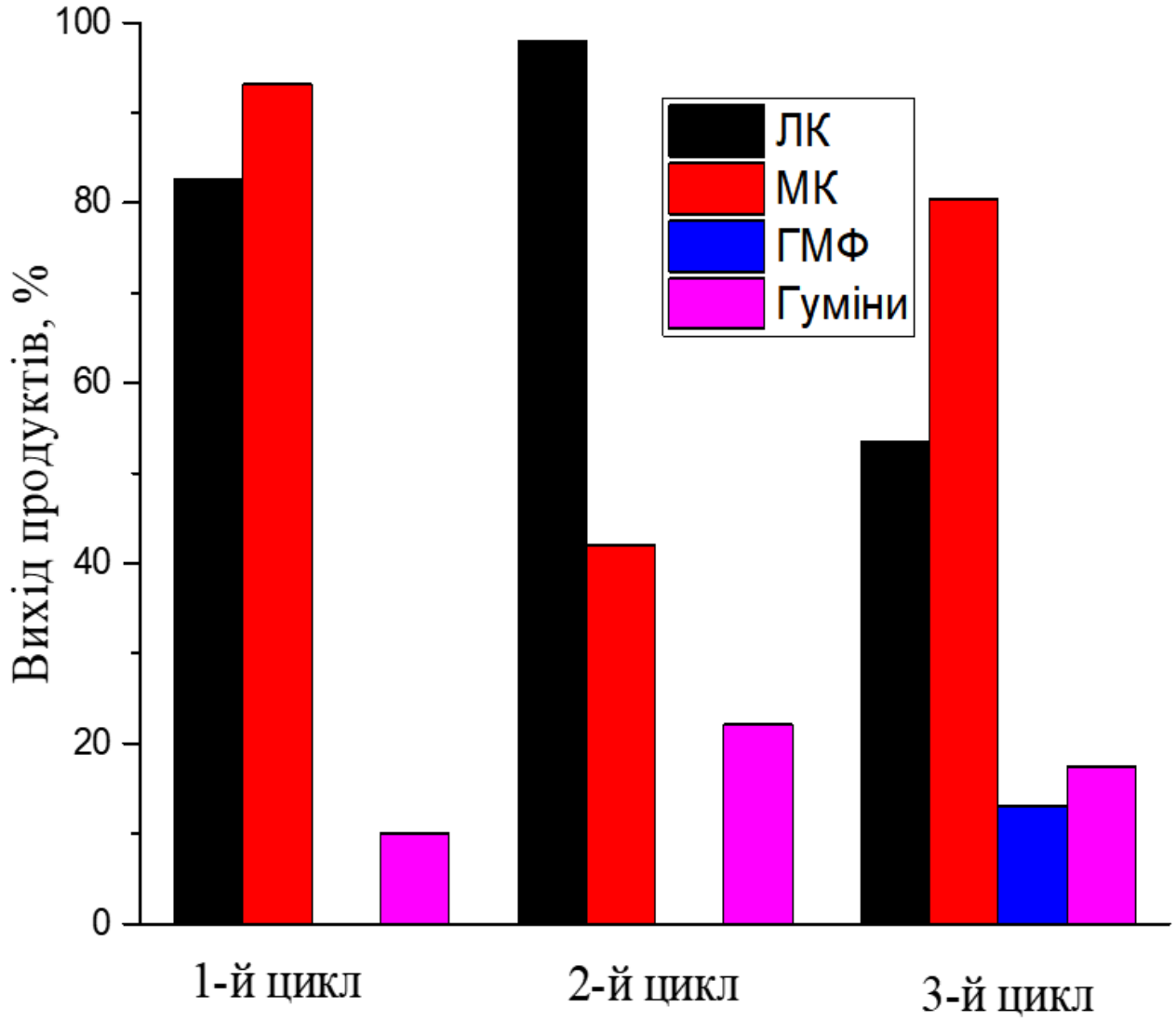


Рис. 4.16. Дослідження рециклінга $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатора при конверсії фруктози. Умови реакції: фруктоза (2 г, 11.1 ммоль, 20 мас.%), H_2O (10 мл), каталізатор (0.1 г), 180 °C, 3.5 год.

Регенерований каталізатор повторно використовували для одержання левулінової та мурашиної кислот за знайдених оптимальних умов, а саме 2 г (11.1 ммоль, 20 мас.%) фруктози, 10 мл H_2O, 0.1 г $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатора, 180 °C, 3.5 год. Вихід левулінової кислоти впав майже вдвічі після третього циклу (рис. 4.15), при цьому з’явилась велика кількість непрореагованого 5-ГМФ.

Для підтвердження одержаних даних ми аналізували продукти реакції на ВЕРХ (система ВЕРХ Waters; Alliance, MA, USA) з хроматографічною колонкою

Aminex HPX-87H (300×7.8 мм, Bio-Rad Laboratories, Inc. Річмонд, Каліфорнія, США). Дані, які отримані рідинною хроматографією підтверджують дані, отримані за допомогою ^{13}C ЯМР (рис.4.17). З одержаних даних можна зробити висновок, що при 170 °С конверсія фруктози складає майже 100% (1), при цьому утворюються левулінова (5) та мурашина кислоти(3), а також є залишки побічних продуктів – оцтова кислота (4), 5-ГМФ (6).

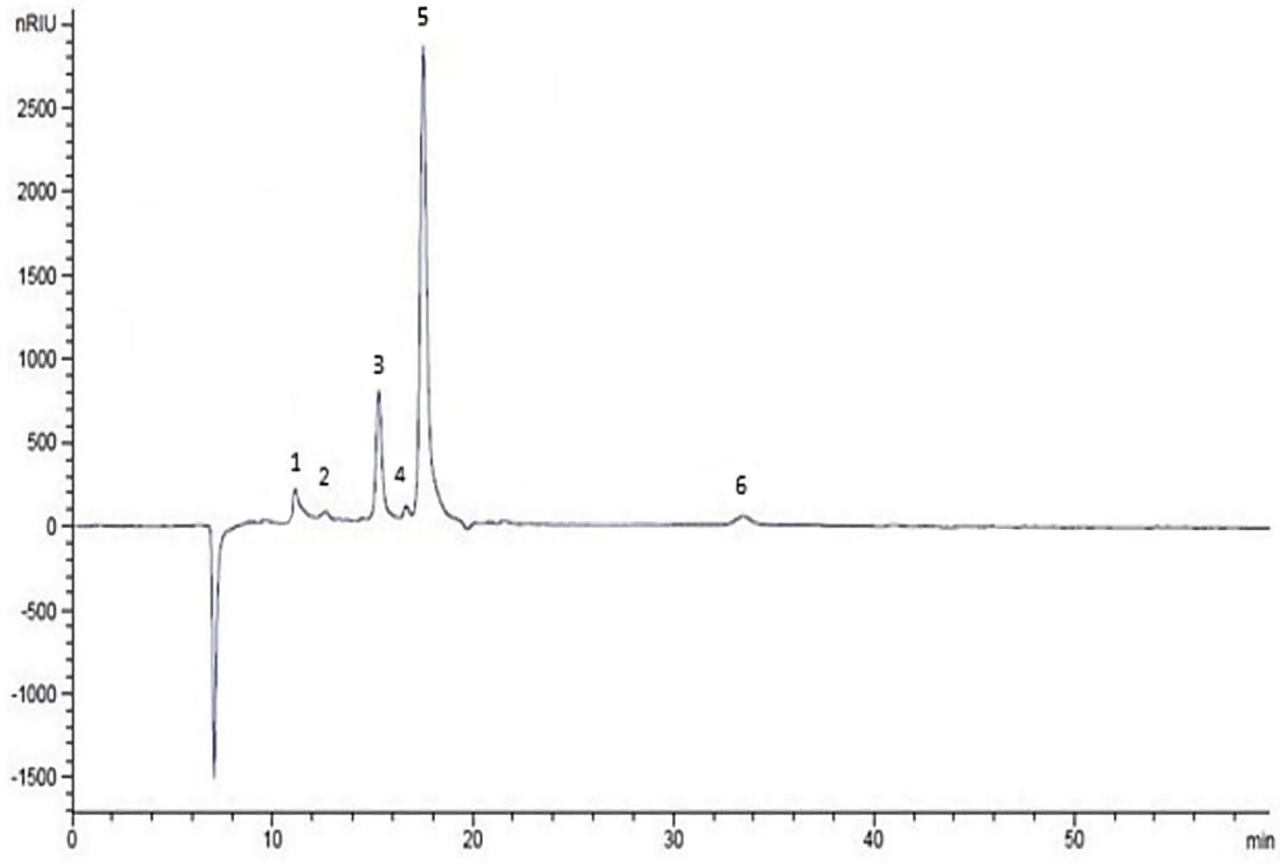


Рис.4.17. Конверсія фруктози, та вихід реакції. Умови реакції: фруктоза (2 г, 11.1 ммоль, 20 мас.%), H_2O (10 мл), каталізатор (0.1 г), 170 °С, 3.5 год.

Висновки до Розділу 4

- Синтезовано новий потрійний сильнокислотний ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксид та вперше визначено концентраційне поле утворення суперкислотних ($H_0 = -14.52$) центрів при вмісті катіонів $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$, $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$ ат.%.

- Відповідно до визначеного розподілу кислотних центрів за їх силою, на поверхні зразка $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ знаходиться 10% суперкислотних центрів ($-12.14 \geq H_0 \geq -14.52$) та 40% сильно кислотних центрів в інтервалі $-8.2 \geq H_0 \geq -12.14$ при загальній кислотності у 1.5 ммоль/г.

- З електронних спектрів дифузного відбиття зразків ZrO_2–SiO_2–SnO_2 розраховано граничну ширину забороненої зони у 3.8÷4.0 еВ що є критерієм для синтезу суперкислотного ZrO_2-SiO_2-SnO оксиду. Відповідно до ^{119}Sn та ^{29}Si ЯМР спектрів ZrO_2–SiO_2–SnO_2 спостерігається частковий зсув електронної густини з атомів цирконію на атоми кремнію та олова. В РФ-спектрах високоенергетичні зсуви Zr $3d_{5/2}$ і Sn $3d_{5/2}$-рівнів також вказують на зсув електронної густини від атомів цирконію та олова до атомів кремнію. Таким чином показано, що суперкислотність ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксиду пов’язана з утворенням координаційно-ненасичених іонів Zr^{4+} як сильних центрів Льюїса.

- Запропоновано схему утворення кислотних центрів Льюїса на поверхні суперкислотного ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксиду.

- Досліджено активність суперкислотного ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксиду в реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом. Показано, що суперкислотний $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатор забезпечує 100% конверсію оцтового ангідриду з 45%-селективністю за цільовим 4-метилацетофеноном при температурі 150 °C. Вища активність ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксиду, порівняно з цеолітами в цій реакції пов’язана з наявністю суперкислотних центрів, а також більш розвиненою питомою поверхнею та більшим розміром пор.

- Суперкислотний ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксид протестовано як каталізатор конверсії 20% водного розчину фруктози до левулінової та мурашиної кислот в

стаціонарному режимі за температури 160–190 °C та атмосферного тиску протягом 1-5 годин.

- Встановлено, що суперкислотний $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$ каталізатор забезпечує 100% конверсії 20% водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот до 80% та 90% від теоретичного відповідно, за температури 180°C, 3.5 год.
- Запропоновано оптимальне вагове співвідношення фруктоза:каталізатор = 20:1, що є у 20 разів менше за відомі співвідношення для каталізаторів на основі сульфосмол в процесі одержання левулінової кислоти.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано спосіб одержання SnO_2-вмісних каталізаторів для синтезу алкіллактатів з фруктози як поновлювальної сировини простим методом просочення гранульованого γ-Al_2O_3. За допомогою УФ-*Vis* спектроскопії виявлено тетраедрично координовані іони $^{IV}Sn^{4+}$ на поверхні зразків з вмістом SnO_2 в діапазоні 10-20 мас.%. Встановлено, що додавання 5 мас.% ZnO до SnO_2/Al_2O_3 оксидів дозволяє отримувати зразки із наявністю одночасно слабких кислотних центрів (H_0 = +3.3) та основних центрів (H_- = +7.2).

2. Вперше показана можливість одержання етиллактату з високим 50÷60% виходом з концентрованих 13% розчинів фруктози у 98% етанолі на $20SnO_2/Al_2O_3$ та $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ каталізаторах при 160 °C за 3 год в стаціонарному режимі.

3. Досліджено перетворення метанольного розчину фруктози до метиллактату в проточному режимі. Знайдено оптимальні умови проведення реакції, а саме використання 4.8% розчину фруктози у 80% метанолі, температура реакції 180 °C, тиск 3.0 МПа при навантаженні на $5ZnO\text{-}10SnO_2/Al_2O_3$ каталізатор у 1.5 ммоль $C_6H_{12}O_6$/мл$_{кат}$/год, які дозволяють одержати метиллактат з виходом у 70% при 100% конверсії фруктози, що може становити практичний інтерес.

4. Запропоновано схему перетворення фруктози до етиллактату, за якою першу стадію альдольної деконденсації фруктози до дигідроксиацетону та гліцеральдегіду каталізують кислотні $^{IV}Sn^{4+}$ L-центри. Ці ж $^{IV}Sn^{4+}$ L-центри ініціюють останню стадію – перетворення геміацеталю піровиноградного альдегіду до алкіллактату.

5. Досліджено конверсію метанольного розчину дигідроксиацетону до метиллактату в проточному режимі. Знайдено, що $5SnO_2/Al_2O_3$ каталізатор забезпечує майже повну конверсію дигідроксиацетону з виходом метиллактату у 90% при температурі 160 °C, тиску 1.0 МПа та швидкості подачі 4 ммоль $C_3H_6O_3$/г$_{кат}$/год.

6. Вперше синтезовано потрійний сильнокислотний ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксид та визначено концентраційне поле утворення суперкислотних ($H_0 = -14.52$) центрів при вмісті катіонів $21 \leq Zr^{4+} \leq 29$, $60 \leq Si^{4+} \leq 67$, $11 \leq Sn^{4+} \leq 20$ ат.%. Відповідно до визначеного розподілу кислотних центрів за їх силою, на поверхні ZrO_2–SiO_2–SnO_2 (Zr:Si:Sn = 29:60:11 ат.%) зразка знаходиться 10% суперкислотних центрів ($-12.14 \geq H_0 \geq -14.52$) та 40% сильно кислотних центрів в інтервалі $-8.2 \geq H_0 \geq -12.14$ при загальній кислотності у 1.5 ммоль/г.

7. З електронних спектрів дифузного відбиття зразків ZrO_2–SiO_2–SnO_2 розраховано граничну ширину забороненої зони у 3.8÷4.0 еВ, що є критерієм для синтезу суперкислотного ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду. Відповідно до ^{119}Sn та ^{29}Si ЯМР спектрів ZrO_2–SiO_2–SnO_2 спостерігається частковий зсув електронної густини з атомів цирконію на атоми кремнію та олова. В РФ-спектрах високоенергетичні зсуви Zr $3d_{5/2}$ і Sn $3d_{5/2}$-рівнів також вказують на зсув електронної густини від атомів цирконію та олова до атомів кремнію. Таким чином показано, що суперкислотність ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду пов’язана з утворенням координаційно-ненасичених іонів Zr^{4+} як сильних центрів Льюїса. Запропоновано схему утворення кислотних центрів Льюїса на поверхні суперкислотного ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду.

8. Досліджено активність суперкислотного ZrO_2-SiO_2–SnO_2 оксиду в реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом. Показано, що суперкислотний ZrO_2-SiO_2-SnO_2 (Zr:Si:Sn = 20:60:20 ат.%) каталізатор забезпечує 100% конверсію оцтового ангідриду з 45%-селективністю за цільовим 4-метилацетофеноном при температурі 150 °C. Вища активність ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксиду, порівняно з цеолітами в цій реакції пов’язана з наявністю суперкислотних центрів, а також більш розвиненою питомою поверхнею та більшим розміром пор.

9. Суперкислотний ZrO_2-SiO_2-SnO_2 оксид протестовано як каталізатор в реакції конверсії 20% водного розчину фруктози до левулінової та мурашиної кислот в стаціонарному режимі за температури 160–190 °C та атмосферного тиску протягом 1-5 годин. Встановлено, що суперкислотний ZrO_2-SiO_2-SnO_2

(Zr:Si:Sn = 29:60:11 ат.%) каталізатор забезпечує 100% конверсії 20% водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот до 80% та 90% від теоретичного відповідно, за температури 180°C, 3.5 год. Запропоновано оптимальне вагове співвідношення фруктоза:каталізатор = 20:1, що є у 20 разів менше за відомі співвідношення для каталізаторів на основі сульфосмол в процесі одержання левулінової кислоти.

Список використаних джерел[179]

[1] 360 Market Updates Global Ethyl Lactate Market 2019 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2024. Available online: https://www.360marketupdates.com/global-ethyl-lactate-market-13806819 (accessed on 21 May 2020).

[2] Jing Y., Guo Y., Xia Q., Liu X., Wang Y. (2019). Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass. *Chem*, *5(10)*, 2520-2546. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.022

[3] Mika L., Csefalvay E., Nemeth A . (2018) Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability. *Chemical Reviews*, *118*(2), 505–613. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395

[4] Mika L., Csefalvay E., Nemeth A . (2018) Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: chemistry and sustainability. *Chemical Reviews*, *118*(2), 505–613. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395

[5] van der Graaff W. N. P., Tempelman Ch. H. L., Pidko E. A., Hensen E. J. M. (2017). Influence of pore topology on synthesis and reactivity of Sn-modified zeolite catalysts for carbohydrate conversions. *Catalysis Science & Technology*, *7(14)*, 3151-3162. DOI: 10.1039/c7cy01052d

[6] Wang Y, Vaneys J. (1981). Nutritional significance of fructose and sugar alcohols. *Annual Reviews of Nutrition, 1*, 437- 475. 10.1146/annurev.nu.01.070181.002253

[7] Johnson J.M., Conforti F.D. Fructose. (2003) *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, 2748-2752. https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00529-0

[8] Ma C., Sun Z., Chen C., Zhang L., Zhu S. (2014). Simultaneous separation and determination of fructose, sorbitol, glucose and sucrose in fruits by HPLC-ELSD. *Food Chemistry 145(15),* 784-788. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.135

[9] Wach, W. (2004). Fructose. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 16,* 103-117. doi:10.1002/14356007.a12_047.pub2

[10] Barclay Th., Ginic-Markovic M., Johnston M. R., Cooper P., Petrovsky N. (2012). Observation of the keto tautomer of D-fructose in D_2O using $^{H-1}$NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, *347(1)*. 136-141. https://doi.org/10.1016%2Fj.carres.2011.11.003

[11] Heyrovska R. (2014). Atomic Structures of Glucose, Fructose and Sucrose and Explanation of Anomeric Carbon. *bioRxiv*. https://doi.org/10.1101/002022

[12] Tombari E., Salvetti G., Ferrari C., Johari G. P. (2007). Kinetics and Thermodynamics of Sucrose Hydrolysis from Real-Time Enthalpy and Heat Capacity Measurements. *Journal of Physical Chemistry B, 111(3),* 496–501. https://doi.org/10.1021/jp067061p

[13] Alavi T., Pazuki Gh., Raisi A. (2014). Solubility of Fructose in Water–Ethanol and Water–Methanol Mixtures by Using H-Bonding Models. *Journal of Food Science, 79(5),* E839–E848. **https://doi.org/10.1111/1750-3841.12441**

[14] https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/global-fructose-market

[15] Megías-Sayago C., Navarro-Jaén S., Castillo R., Ivanova S.. (2020).Recent advances in selective oxidation of biomass-derived platform chemicals over gold catalysts. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. *21*, 50-55. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.001

[16] Wang J., Yao G., & Jin, F. (2017). One-pot catalytic conversion of carbohydrates into alkyl lactates with Lewis acids in alcohols. *Molecular Catalysis*, *435*, 82–90. doi:10.1016/j.mcat.2017.03.021

[17] Lamberti F. M., Román-Ramírez L.A., Mckeown P., M.D. Jones, J. Wood. (2020).Kinetics of Alkyl Lactate Formation from the Alcoholysis of Poly(Lactic Acid). *Processes, 8(6)* 1-13. https://doi.org/10.3390/pr8060738

[18] Datta R., Tsai Sh.-P., Bonsignore P., Moon S.-H., Frank J. R. (1995). Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiology Reviews*, *16(2-3)*, 221–231. https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1995.tb00168.x

[19] Mäki-Arvela P., Simakova I.L., Salmi T., Murzin D.Y. (2013). Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities, *Chemical. Reviews*, *114*, 1909-1971. DOI: 10.1021/cr400203v

[20] https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-solvents-market

[21] Dusselier M., Van Wouwe P., Dewaele A., Makshina E., Sels B.F. (2013). Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis, *Energy & Environmental Science, 5,* 1415-1442. https://doi.org/10.1039/C3EE00069A

[22] Pereira C. S. M., Silva V. M. T. M., Rodrigues A. E. (2011). Ethyl lactate as a solvent: Properties, applications and production processes – a review. *Green Chemistryistry, 13,* 2658-2671. https://doi.org/10.1039/C1GC15523G

[23] Kuaa Y. L., Gana S., Morris A., Ng H. K.(2016). Ethyl lactate as a potential green solvent to extract hydrophilic (polar) and lipophilic (non-polar) phytonutrients simultaneously from fruit and vegetable by-products. *Sustainable Chemistry and Pharmacy. 4*, 21-31. https://doi.org/10.1016/j.scp.2016.07.003

[24] Clary J.J., Feron V.J., van Velthuijsen J.A. (1998). Safety assessment of lactate esters. *Regulatory Toxicology and Pharmacology, 27.(2),* 88–97. https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1175

[25] Tanaka K., Yoshikawa R., Ying C., Kita H., Okamoto K. I. (2002). Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol. *Chemical Engineering Science, 57,* 1577–1584. https://doi.org/10.1016/S0009-2509%2802%2900033-7

[26] Blanco E., Lorentz C., Delichere P., Burel L., Vrinat M., Millet J.M.M., Loridant S. (2016). Dehydration of ethyl lactate over alkaline earth phosphates: Performances, effect of water on reaction pathways and active sites. *Applied Catalysis B: Environmental, 180,* 596-606. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.005

[27] Li W., Zhang X., Xing W., Jin W., Xu N. (2010). Hydrolysis of Ethyl Lactate Coupled by Vapor Permeation Using Polydimethylsiloxane/Ceramic Composite Membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 49,* 11244–11249. https://doi.org/10.1021/ie100413n

[28] Luo G., Yan Sh., Qiao M., Zhuang J., Fan K. (2004). Effect of tin on Ru-B/γ-Al_2O_3 catalyst for the hydrogenation of ethyl lactate to 1,2-propanediol. *Applied Catalysis A: General, 275,* 95–102. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.07.024

[29] Patent US 2006/0014976 A1 Continuous method for preparing ethyl lactate / Martino-Gauchi 5 G., Teissier R. // Pub. Date: Jan. 19, 2006

[30] Mylin A. M., Levitska S. I., Sharanda M. E., Brei V. V. (2014). Selective conversion of dihydroxyacetone-ethanol mixture into ethyl lactate over amphoteric ZrO*2*–TiO*2* catalyst. *Catalysis Communications, 47,* 36-39. doi: 10.1016/j.catcom.2014.01.004

[31] Милін А.М., Брей В.В. (2016). Селективна конверсія етанольного розчину гліцерину в етиллактат на CeO_2/Al_2O_3-каталізаторі. *Український хімічний журнал, 82(2),* 79-83

[32] Aqar D. Y., Rahmanian N., Mujtaba I. M. (2016). Methyl lactate synthesis using batch reactive distillation: Operational challenges and strategy for enhanced performance. *Separation and Purification Technology, 158*, 193-203. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.023

[33] Aparicio S. (2007). Computational Study on the Properties and Structure of Methyl Lactate. *Journal of Physical Chemistry A, 111*, 4671-4683. https://doi.org/10.1021/jp070841t

[34] Roman-Ramírez L. A., Mckeown P., Jones M.D., Wood J. (2019). Poly(lactic acid) Degradation into Methyl Lactate Catalyzed by a Well-Defined Zn(II) Complex. *ACS Catalysis, 9*, 409−416. https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04863

[35] Song X., Zhang X., Wang H., Liu F., Yu Sh., Liu Sh. (2013). Methanolysis of poly(lactic acid) (PLA) catalyzed by ionic liquids. *Polymer Degradation and Stability, 98,* 2760-2764. http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.012

[36] Bapat S. S., Aichele C. P.,. High K. A. (2014). Development of a sustainable process for the production of polymer grade lactic acid. *Sustainable Chemical Processes, 2(1)*, 1-8. https://doi.org/10.1186/2043-7129-2-3

[37] Maugard Th, Legoy M. D. (2000). Enzymatic synthesis of derivatives of vitamin A in organic media. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 8(4-6),* 275-280. https://doi.org/10.1016/S1381-1177(99)00078-8

[38] Rasool M. A., Goethem C. V., Vankelecom I.F.J. (2020). Green preparation process using methyl lactate for cellulose-acetate-based nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology, 232*, 1-28. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115903

[39] Zhang Zh., Qua Y., Wanga Sh., Wang J. (2010). Theoretical study on the mechanisms of the conversion of methyl lactate over sodium polyphosphate catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 323(1-2),* 91–100. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.03.027

[40] Lee J.-M., Hwang D.-W., Hwang Y. K., Halligudi Sh. B., Chang J.-S., Han Y.-H. (2010). Efficient dehydration of methyl lactate to acrylic acid using $Ca_3(PO_4)_2$–SiO_2 catalyst. *Catalysis Communications*, *11(15),* 1176-1180. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.06.013

[41] Xiaobo X., Jianping L., Peilin C. (2006). Advances in the Research and Development of Acrylic Acid Production from Biomass. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *14(4),* 419-427. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(06)60094-3

[42] Sennakesavan G., Mostakhdemin M., Dkhar L.K., Seyfoddin A., Fatihhi S.J. (2020).Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties - A review. *Polymer Degradation and Stability*. *180*, 1-23. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308

[43] Murphy B. M, Letterio M. P., Xu B. (2016). Selectivity Control in the Catalytic Dehydration of Methyl Lactate: The Effect of Pyridine. *ACS Catalysis, 6(8),* 5117–5131. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00723

[44] Selder L., Sabra W., Jürgensen N., Lakshmanan Al., Zeng A.-P. (2020). Co-cultures with integrated in situ product removal for lactate-based propionic acid production. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, *43,* 1027–1035. https://doi.org/10.1007/s00449-020-02300-0

[45] Filachione E. M., Lengel J.H., Fisher C.W. (1945). Preparation of Methyl Lactate. *Industrial & Engineering Chemistry Research., 37(4),* 388–390. https://doi.org/10.1021/ie50424a024

[46] Lv F. H, Bi R., Liu Y. H., Sh W. Li, Zhou X. P. (2014). The synthesis of methyl lactate and other methyl oxygenates from cellulose. *Catalysis Communications*. *49,* 78-81. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.02.012

[47] Komesu A., Rocha de Oliveira J. A., da Silva Martins L. H., Wolf Maciel M. R., Maciel Filho R. (2017). Lactic Acid Production to Purification: A Review. *BioResources, 12(2),* 4364-4383. DOI: 10.15376/biores.12.2.Komesu

[48] Patent 4,500,727. PROCESS FOR PRODUCING METHYL LACTATE. Takanori Kitamura; Mitsuo Matsumoto; Masuhiko Tamura

[49] Yang X., Wu L., Wang Zh., Bian J., Zhou T. Lu, Chenc Ch., Xu J. (2015). Conversion of dihydroxyacetone to methyl lactate catalyzed by highly active hierarchical Sn-USY at room temperature. *Catalysis Science & Technology. 6(6),* 1757-1763. doi:10.1039/c5cy01037c

[50] Li J., Li D., Liu Ch.-L., Xu Ch., Dong W.-Sh. (2019). The conversion of glycerol to methyl lactate catalyzed by tin-exchanged montmorillonite supported Au catalysts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 94(6),* 1958-1967. http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5979

[51] Tang Zh., Boer D.G., Syariati A., Enache M., Rudolf P., Heeresa H. J., Pescarmona P.P. (2019). Base-free conversion of glycerol to methyl lactate using a multifunctional catalytic system consisting of Au-Pd nanoparticles on carbon nanotubes and Sn-MCM-41-XS. *Green Chemistry,* 21, 4115-4126. https://doi.org/10.1039/C9GC01521C

[52] Tominaga K., Nemoto K., Kamimura Y., Hirano Y., Takahashi T., Tsuneki H., Sato K. (2020).Synthesis of methyl lactate from cellulose catalyzed by mixed Lewis acidsystems. *Fuel Processing Technology, 199*, 106288. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106288

[53] Coszach P., Bogaert J.-C., Willocq J., Chemical Recycling of Poly(lactic Acid) by Alcoholysis. WO2010/118955, 2013. Patent No.: US 8481675B2

[54] Sánchez A. C., Collinson S.R. (2011). The selective recycling of mixed plastic waste of polylactic acid and polyethylene terephthalate by control of process conditions. *European Polymer Journal, 47(10),* 1970-1976. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.07.013

[55] Liu H., Song X., Liu F., Liu Sh., Yu Sh. (2015). Ferric chloride as an efficient and reusable catalyst for methanolysis of poly(lactic acid) waste. *Journal of Polymer Research, 22(135),* P.1-7. https://doi.org/10.1007/s10965-015-0783-6

[56] Roman Ramirez, L. A., McKeown, P., Shah, C., Abraham, J., Jones, M. D., & Wood, J. (2020). Chemical Degradation of end-of-life Poly(lactic acid) into Methyl Lactate by a Zn(II) Complex. *Industrial & Engineering Chemistry Research. 59(24),* P. 11149–11156. doi:10.1021/acs.iecr.0c01122

[57] Liu F., Guo J., Zhao P., Gu Y., Gao J., Liu M. (2019). Facile synthesis of DBU-based protic ionic liquid for efficient alcoholysis of waste poly(lactic acid) to lactate esters. *Polymer Degradation and Stability, 167,* 124-129. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.028

[58] Holm M.S., Saravanamurugan S., Taarning E. (2010). Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts. *Science, 328 (5978),* 602-605. https://doi.org/10.1126/science.1183990

[59] Cha J.Y., Hanna M.A. (2002). Levulinic acid production based on extrusion and pressurized batch reaction. *Industrial Crops and Products, 16,* 109–118. http://dx.doi.org/10.1016/S0926-6690(02)00033-X

[60] Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenscwander G.G., Fitzpatrick S.W., Bilski R.J., Jarnefeld J.L. (2000). Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling, 28*, 227–239

[61] Millán G.G., Hellsten S., Llorca J., Luque R., Sixta H., Balu A.M. (2019). Recent Advances in the Catalytic Production of Platform Chemicals from Holocellulosic Biomass. *ChemCatChem, 11(8),* 2022-2042. https: doi.org/10.1002/cctc.201801843

[62] Hayes D. J., Fitzpatrick S., Hayes M. H. B., Ross J. R. H. (2006). The Biofine Process – Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Ligno cellulosic Feed stocks. *Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions. 1,* 139-163. https://doi.org/10.1002/9783527619849.ch7

[63] Thapa I., Mullen B., Saleem A., Leibig C., Baker R. T., Giorgi J. B. (2017). Efficient Green Catalysis for the Conversion of Fructose to Levulinic Acid. *Applied Catalysis A: General, 539,* 70-79. http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apcata.2017.03.016

[64]Darryn R., William D. (2013). A review on the production of levulinic acid and furanics from sugars. *International Sugar Journal. 115(1369)*, 28-34

[65]*Reutemann W., Kieczka H. (*2000). *Formic Acid.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1-22. doi:10.1002/14356007.a12_013

[66] Bulushev D.A., Ross J.R.H. (2018). Towards Sustainable Production of Formic Acid. *ChemSusChem, 11(5),* 821-836. https://doi.org/10.1002/cssc.201702075

[67] Liu Ch., Lu X., Yu Zh., Xiong J., Bai H., Zhang R. (2020). Production of Levulinic Acid from Cellulose and Cellulosic Biomass in Different Catalytic Systems. *Catalysts, 10(9),* 1-22. http://dx.doi.org/10.3390/catal10091006

[68] Horvat Ja., Klaić B., Metelko B., Šunjić V. (1985). Mechanism of levulinic acid formation. *Tetrahedron Letters, 26(17),* 2111-2114. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)94793-2

[69] Aliko K., Doudin K., Osatiashtiani A., Wang J., Topham P. D., Theodosiou E. (2020). Microwave-assisted synthesis of levulinic acid from low-cost, sustainable feedstocks using organic acids as green catalysts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology,* 1-10. https://doi.org/10.1002/jctb.6484

[70] Hayes D.J. (2006). The Biofine process - Production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks in Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions. John Wiley & Sons: Weinheim, Germany, 139-163

[71] Antonetti C., Licursi D., Fulignati S., Valentini G., Raspolli Galletti A.M. (2016). New Frontiers in the Catalytic Synthesis of Levulinic Acid: From Sugars to Raw and Waste Biomass as Starting Feedstock. *Catalysts. 6(196),* 1-29. http://dx.doi.org/10.3390/catal6120196

[72] Mellmer M.A., Gallo J. M. R., Alonso D. M., Dumesic J. A. (2015). Selective Production of Levulinic Acid from Furfuryl Alcohol in THF Solvent Systems over H-ZSM-5. *ACS Catalysis, 5,* 3354−3359. http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b00274

[73] Guzmán I., Heras A., Güemez M. B., Iriondo A., Cambra J. F., Requies J. (2016). Levulinic Acid Production Using Solid-Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(18),* 5139–5144. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04190

[74] Guzmán I., Heras A., Güemez M. B., Iriondo A., Cambra J. F., Requies J. (2016). Levulinic Acid Production Using Solid-Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(18),* 5139–5144. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04190

[75] Sobu´s N., Czekaj I. (2022). Catalytic Transformation of Biomass-Derived Glucose by One-Pot Method into Levulinic Acid over Na-BEA Zeolite. *Processes, 10(223),* 1-13. https://doi.org/10.3390/pr10020223

[76] Kumar K., Parveen F., Patra T., Upadhyayula S. (2017). Hydrothermal Conversion of Glucose to Levulinic acid 2 using Multifunctional Ionic Liquids: Effect of metal ion 3 co-catalysts on Product Yield. *New Journal of Chemistry. 42(15),* 1-27. http://dx.doi.org/10.1039/C7NJ03146G

[77] Shelke Y. G., Yashmeen A., Gholap A. V. A.,. Gharpure S. J. (2018). Homogeneous Catalysis: Powerful Technology for the Modification of Important Bio Molecules. *Chemistry: An Asian Journal*, 1-26. https://doi.org/10.1002/asia.201801020

[78] Hattori H., Ono Y. (2015). Solid Acid Catalysis. From Fundamentals to Applications. https://doi.org/10.1201/b15665

[79] Lyu X., Xu L., Wang J., Lu X. (2018). New insights into the NiO catalytic mechanism on the conversion of fructose to methyl lactate. *Catalysis Communications, 119*, 46-50. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.10.015

[80] Yamaguchi Sh., Yabushita M., Kim M., Hirayama J., Motokura K., Fukuoka A., Nakajima K. (2018). Catalytic Conversion of Biomass-Derived Carbohydrates to Methyl Lactate by Acid–Base Bifunctional γ-Al_2O_3. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6(7),* 8113–8117. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00809

[81] Lu X., Wang L., Lu X. (2018). Catalytic conversion of sugars to methyl lactate over Mg-MOF-74 in near-critical methanol solutions. *Catalysis Communications, 110,* 23-27 https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.02.027

[82] Murillo B., Zornoza B., de la Iglesia O., Wang S., Serre Ch., Téllez C., Coronas J. (2019). Tin-carboxylate MOFs for sugar transformation into methyl lactate. *European Journal of Inorganic Chemistry, 2019(21),* 2624-2629. https://doi.org/10.1002/ejic.201900310

[83] Megías-Sayago C., Navarro-Jaén S., Drault F., Ivanova S. (2021). Recent Advances in the Brønsted/Lewis Acid Catalyzed Conversion of Glucose to HMF and Lactic Acid: Pathways toward Bio-Based Plastics. *Catalysts, 11(11),* 1395. https://doi.org/10.3390/catal11111395

[84] Zhu P., Li H., Riisager A. (2022). Sn-Beta Catalyzed Transformations of Sugars—Advances in Catalyst and Applications. *Catalysts, 12,* 1-19. https://doi.org/10.3390/catal12040405

[85] Corma A., Navarro M. T., Renz M. (2003). Lewis acidic Sn(IV) centers—grafted onto MCM-41—as catalytic sites for the Baeyer–Villiger oxidation with hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis, 219*, 242–246. doi:10.1016/S0021-9517(03)00190-8

[86] Lorenti J. P., Scolari E., Finder P. H., Plass W., Gallo J. M. R. Synthesis of Sn-MCM-41 at low temperature: effect of the synthesis parameters on the structural, textural, and catalytic properties. *European Journal of Inorganic Chemistry, 2021(23),* 2231-2240. https://doi.org/10.1002/ejic.202100162

[87] Ramaswamy V., Shah P., Lazar K., Ramaswamy A. V. (2008). Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Sn-SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves. *Catalysis Surveys from Asia, 12,* 283–309. http://dx.doi.org/10.1007/s10563-008-9060-6

[88] Yang L., Yang X., Tian E., Vattipalli V., Fan W., Lin H. Mechanistic insights into the production of methyl lactate by catalytic conversion of carbohydrates on mesoporous Zr-SBA-15. *Journal of Catalysis, 333*, 207-216. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.013

[89] Verma D., Insyani R., Suh Y.-W., Kim S.M., Kime S. K., Kim J. (2017). Direct conversion of cellulose to high-yield methyl lactate over Ga-doped Zn/H-nanozeolite Y catalysts in supercritical methanol. *Green Chemistry, 17,* 1969-1982. 10.1039/c7gc00432j

[90] Murzin D., Mäki-Arvela P., Aho A. (2020). Heterogeneous Catalytic Synthesis of Methyl Lactate and Lactic Acid from Sugars and Their Derivatives. *ChemSusChem*. https://doi.org/10.1002/cssc.202001223

[91] Yang X., Liu Y., Li X., Ren J., Zhou L., Lu T., Su Y. (2018). Synthesis of Sn-Containing Nano-Sized Beta Zeolite as Efficient Catalyst for Transformation of Glucose to Methyl Lactate. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6(7),* 8256–8265 https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00177

[92] Zhao X., Wen T., Zhang J., Ye J., Ma Zh., Yuan H., Ye X., Wang Y. (2017). Fe-Doped SnO_2 catalysts with both BA and LA sites: facile preparation and biomass carbohydrates conversion to methyl lactate MLA. *RSC Advances, 7,* 21678-21685. https://doi.org/10.1039/C7RA01655G

[93] Xiao Y., Xu S., Zhang W., Li J., Hu C. (2020). One-pot chemo-catalytic conversion of glucose to methyl lactate over In/γ-Al_2O_3 catalyst. *Catalysis Today, 365*, 249-256. doi:10.1016/j.cattod.2020.02.038

[94] Lyu X., Wang L., Chen X., Xu L., Wang J., Deng Sh., Lu X. (2019). Enhancement of Catalytic Activity by γ-NiOOH for the Production of Methyl Lactate from Sugars in Near-Critical Methanol Solutions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 58(9), 3659–3665 https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b06367

[95] Sun Y., Shi L., Wang H., Miao G., Kong L., Li Sh., Sun Y. (2019). Efficient production of lactic acid from sugars over Sn-Beta zeolite in water: Catalytic performance and mechanistic insights. *Sustainable Energy & Fuels, **3**,* 1163-1171 https://doi.org/10.1039/C9SE00020H

[96] Song, X., Yue, J., Zhu, Y., Wen, C., Chen, L., Liu, Q., Wang, C. (2021). Efficient Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural over a Sn-Modified SAPO-34 *Zeolite Catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(16), 5838–5851. doi:10.1021/acs.iecr.1c01121

[97] Chu D., Luo Zh., Zhao Ch. (2022). Selective production of acetol or methyl lactate from cellulose over RuSn catalysts. *Journal of Energy Chemistry, 73,*607-614. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.043

[98] Adnan R., Razana N. A., Rahman I. A., Farruk M. A. (2013). Synthesis and Characterization of High Surface Area Tin Oxide Nanoparticles via the Sol-Gel Method as a Catalyst for the Hydrogenation of Styrene. *Journal of the Chinese Chemical Society*. **https://doi.org/10.1002/jccs.201000034**

[99] Tolborg S., Sadaba I., Osmundsen C.M. (2015). Tin-containing silicates: alkali salts improve methyl lactate yield from sugars. *ChemSusChem, 8(4),* 613–617.

[100] Dong W., Shen Z., Peng B., Gu M., Zhou X., Xiang B., Zhang Y. (2016). Selective chemical conversion of sugars in aqueous solutions without alkali to lactic acid over a Zn-Sn-beta lewis acid-base catalyst. *Scientific Reports, 6,* 1–8. doi: 10.1038/srep26713 (2016)

[101] Joshi S.S., Zodge A.D., Pandare K.V., Kulkarni B.D. (2014). Efficient Conversion of Cellulose to Levulinic Acid by Hydrothermal Treatment Using Zirconium Dioxide as a Recyclable Solid Acid Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(49),* 18796–18805. doi:10.1021/ie5011838

[102] Upare P.P., Yoon J.-W., Kim M.Y., Kang H.-Y., Hwang D.W., Hwang Y.K., Kung H. H., Chang J.-S. (2013). Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts. *Green Chemistry, 15*, 2935-2943. DOI: 10.1039/c3gc40353j

[103] Ramli N.A.S., Amin N.A.S. (2016). Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst. *Chemical Engineering Journal, 283,* 150–159. doi:10.1016/j.cej.2015.07.044

[104] Ya'aini N., Amin N.A.S., Endud S. (2013). Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose. *Microporous Mesoporous Materials, 171,* 14–23. doi:10.1016/j.micromeso.2013.01.002

[105] Kumar V.B., Pulidindi I.N., Mishra R.K., Gedanken A. (2016). Development of Ga salt of molybdophosphoric acid for biomass conversion to levulinic acid. Energy Fuels, 30(12), 10583–10591. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02403

[106] Weingarten R., Conner W.C., Huber G.W. (2012). Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst. *Energy & Environmental Science, 5(6)*, 7559-7574. doi:10.1039/c2ee21593d

[107] Hammett L. P., Deyrup A. J. (1932). A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric acid and perchloric acids with water., in.

Journal of the American Chemical Society, 2721–2739. https://doi.org/10.1021/ja01346a015

[108] Arata K., Matsuhashi H., Hino M., Nakamura H. (2003). Synthesis of solid superacids and their activities for reactions of alkanes. *Catalysis Today, 81*, 17–30. http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00098-1

[109] Al-Mubaddel F.,. Al-Zeghayer Y. S, Al-Masry W. A, Jibril B. (2006). Prospects of Using Solid Superacids as Catalysts in Petrochemical Industry. *ChemInform, 37(42).* http://dx.doi.org/10.1002/chin.200642271

[110] Arata K. (1990). Solid Superacids. *Advances in Catalysis, 37,* 165-211. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60365-X

[111] K.Arata, M.Hino. (1990). Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action. *Materials Chemistry and Physics. 26(3-4),* 213-237. https://doi.org/10.1016/0254-0584(90)90012-Y

[112] Hongzhang Ch., Bin Y., Shengying J. (2011). Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid, $S_2O_4^{2-}/ZrO_2{-}SiO_2{-}Sm_2O_3$. *Bioresource Technology, 102*, 3568–3570. doi: 10.1016/j.biortech.2010.10.018

[113] Yigang W., Xiaoan N. (2016). Preparation of magnetic solid acid catalyst $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$-TiO_2-Fe_3O_4 and its application to synthesis of levulinic acid. *Journal of Central South University, 1*, 26-32

[114] Prudius S.V., Melezhyk O.V., Brei V.V. 2010. Synthesis and study of mesoporous WO_3-ZrO_2-SiO_2 solid acid. *Studies in Surface Science and Catalysi, 175*, 233-236. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75031-X

[115] Inshina O., Korduban A., Tel'biz G., Brei V. (2017). Synthesis and study of superacid $ZrO_2{-}SiO_2{-}Al_2O_3$ mixed oxide. *Adsorption Science & Technology, 35(5–6)*, 439–447. https://doi.org/10.1177%2F0263617417694887

[116] Левицька С.І. Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO_2 каталізаторі в проточному режимі. (2017). *Катализ и нефтехимия, 26,* 46–52

[117] Basics of Thermal Analysis. In: Thermal Analysis of Polymeric Materials. Springer, Berlin, Heidelberg (2005).P. 71–188 https://doi.org/10.1007/3-540-26360-8_2

[118] De Blasio, C. (2019). Thermogravimetric Analysis (TGA). In: Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology. *Green Energy and Technology,* 91-102. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11599-9_7

[119] Kempen A. T. W., Sommer F., Mittemeijer, E. J. (2002). Calibration and desmearing of a differential thermal analysis measurement signal upon heating and cooling. *Thermochimica Acta, 383(1-2)*, 21–30. doi:10.1016/s0040-6031(01)00699-2

[120] Bunaciu A. A., Udriştioiu E. G, Aboul-Enein H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45(4),* 289–299. https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616

[121] Popović S. (2020). Quantitative Phase Analysis by X-ray Diffraction—Doping Methods and Applications. *Crystals, 10(1)*, 27. https://doi.org/10.3390/cryst10010027

[122] Wang Ch., Xiong Ch., He Ya., Yang Ch., Li X., Zheng J., Wang Sh. (2021). Facile preparation of magnetic Zr-MOF for adsorption of Pb(II) and Cr(VI) from water: Adsorption characteristics and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, *415,* https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128923

[123] Hu Q., Wang Q., Feng Ch., Zhang Zh., Lei Zh., Shimizu K. (2018). Insights into mathematical characteristics of adsorption models and physical meaning of corresponding parameters. *Journal of Molecular Liquids, 256*, 20-25. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.073

[124] Schmitt, R. (2014). Scanning Electron Microscope. In: Laperrière, L., Reinhart, G. (eds) CIRP *Encyclopedia of Production Engineering*. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20617-7_6595

[125] Tang C.Y., Yang Z. (2017). Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM). *Membrane Characterization*, 145-159. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5

[126] Germer Th. A., Zwinkels J. C., Tsai B. K. (2014). Chapter 2 - Theoretical Concepts in Spectrophotometric Measurements. *Experimental Methods in the Physical Sciences. 46,* 11-66.

[127] Stevie F. A., Donley C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A, 38(6)*, 063204. doi:10.1116/6.0000412

[128] Fadley C. S. (2010). X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 178-179*, 2–32. doi:10.1016/j.elspec.2010.01.006

[129] Robert D. (1992). Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. In: Lin, S.Y., Dence, C.W. (eds) Methods in Lignin Chemistry. Springer Series in Wood Science. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_18

[130] Bonhomme Ch., Coelho C., Baccile N., Gervais Ch., Azaïs Th., Babonneau F. (2007). Advanced Solid State NMR Techniques for the Characterization of Sol–Gel-Derived Materials. *Accounts of Chemical Research, 40(9),* 738–746

[131] Laws, D. D., Bitter, H.-M. L., & Jerschow, A. (2002). Solid-State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry. Angewandte Chemie International Edition, 41(17), 3096–3129. doi:10.1002/1521-3773. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020902)41:17%3C3096::AID-ANIE3096%3E3.0.CO;2-X

[132] Thielmann F. (2004).Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A,1037 (1–2),* P. 115-12

[133] Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы / К. Танабе – М.: Мир, 1993.– 176 с

[134] Танабе К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе – М.: Мир, 1973. – 184с

[135] Zhang J., Wang L., Wang G., Chen F., Zhu J., Wang Ch., Bian Ch., Pan Sh., Xiao F.-Sh. (2017). Hierarchical Sn-Beta zeolite catalyst for the conversion of sugars to alkyl lactates. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 5 (4).* 3123-3131. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02881

[136] Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A. B., Umbarkar Sh. B., Ravishankar R., Shanbhag G. V. (2018). Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catalysis Today, 309(1)*. P.61-76. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.009

[137] Roy S., Bakhmutsky K., Mahmoud E., Lobo R.F., Gorte R.J. (2013). Probing Lewis Acid Sites in Sn-Beta Zeolite. *ACS Catalysis, 3.* P. 573–580. doi:10.1021/cs300599z

[138] Pighin E., Diez V.K., Di Cosimo J.I. (2016). Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on Sn/Al2O3 catalysts. *Applied Catalysis A: General, 517*. P.151–160. doi:10.1016/j.apcata.2016.03.007

[139] Bhagwat M., Shah P., Ramaswamy V. (2003). Synthesis of nanocrystalline SnO_2 powder by amorphous citrate route. Materials Letters, 57. P. 1604–1611. doi:10.1016/S0167-577X(02)01040-6

[140] Razeghizadeh A.R., Zalaghi L., Kazeminezhad I., Rafee V. (2017). Growth and Optical Properties Investigation of Pure and Al-doped SnO2 Nanostructures by Sol-Gel Method. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 36.* P. 1–8. 10.30492/IJCCE.2017.23801

[141] Samanta P.K., Saha A., Kamilya T. (2014). Chemical Synthesis and Optical Properties of ZnO Nanoparticles. *Journal of Nano- and Electronic Physics, 8(4).* P. 04015. https://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/1339

[142] Chayed N.F., Badar N., Rusdi R., Kamarudin N., Kamarulzaman N. (2011). Optical Band Gap Energies of Magnesium Oxide (MgO) Thin Filmand Spherical Nanostructures. *AIP Conference Proceedings, 1400.* P. 328–332. DOI: 10.1063/1.3663137

[143] Wang Y., Ge H., Chen Y.-P., Meng X., Ghanbaja J., Horwat D., Pierson J.-F. (2018). Wurtzite CoO: a direct band gap oxide suitable for photovoltaic absorber. *Chemical Communications, 54*. P. 13949-13952. DOI: 10.1039/c8cc06777e

[144] Irwin M.D., Buchholz D.B., Hains A.W., Chang R.P.H., Marks T.J. (2008). p-Type semiconducting nickel oxide as anefficiency-enhancing anode interfacial layerin polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 105(8)*. P. 2783-2787. doi10.1073pnas.0711990105

[145] Shaw P.E., Tatum J.H., Berry R.E. (1967). Acid-catalyzed degradation of D-fructose. *Carbohydrate Research, 5(3).* P. 266–273. DOI:10.1016/S0008-6215(00)80500-5

[146] Shaw P.E., Tatum J.H., Berry R.E. (1968). Base-Catalyzed Fructose Degradation and Its Relation to Nonenzymic Browning. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 16(6)*. P. 979–982. https://doi.org/10.1021/jf60160a014

[147] Kamegawa, T., Suzuki, N., Tsuji, K., Sonoda, J., Kuwahara, Y., Mori, K., & Yamashita, H. (2011). Preparation of hydrophobically modified single-site Ti-containing mesoporous silica (TiSBA-15) and their enhanced catalytic performances. *Catalysis Today, 175(1)*, 393–397. doi:10.1016/j.cattod.2011.04.012

[148] Gunther, W. R., Wang, Y., Ji, Y., Michaelis, V. K., Hunt, S. T., Griffin, R. G., & Román-Leshkov, Y. (2012). Sn-Beta zeolites with borate salts catalyse the epimerization of carbohydrates via an intramolecular carbon shift. *Nature Communications, 3(1)*. doi:10.1038/ncomms2122

[149] Zhou, L., Wu, L., Li, H., Yang, X., Su, Y., Lu, T., & Xu, J. (2014). A facile and efficient method to improve the selectivity of methyl lactate in the chemocatalytic conversion of glucose catalyzed by homogeneous Lewis acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 388-389*, 74–80. doi:10.1016/j.molcata.2014.01.017

[150] Нениңеску К.Д. Органическая химия Т. 2. – Москва: Изд. иностр. лит. 1963

[151] Cheng Z., Everhart J.L., Tsilomelekis G., Nikolakis V., Saha B., Vlachos D.G. (2018). Structural analysis of humins formed in the Brønsted-catalyzed dehydration of fructose. *Green Chemistry, 20(5).* P. 997–1006. https://doi.org/10.1039/C7GC03054A

[152] Hoang T.M. C., Eck E.R.H., Bula W.P., Gardeniers J.G.E., Lefferts L., Seshan K. (2014). Humin based by-products from biomass processing as a potential carbonaceous source for synthesis gas production. *Green Chemistry,17(2)*. P. 959–972. https://doi.org/10.1039/c4gc01324g

[153] Shi N., Liu Q., Cen H., Ju R., He X., Ma L. (2020). Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various solvents. *Biomass Conversion Biorefin, 10*. P. 277-287. https://doi.org/10.1007/s13399-019-00414-4

[154] Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., BreiV.V. (2021). Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO_2-ZnO/Al_2O_3 catalyst. *Journal of Chemistry and Technologies, 29(1)*. P. 1-9. https://doi.org/10.15421/082107

[155] Bricotte L., Chougrani K., Alard V., Ladmiral V., Caillol S. (2023). Dihydroxyacetone: A User Guide for a Challenging Bio-Based Synthon. *Molecules, 28(6)*. P.2724. https://doi.org/10.3390/molecules28062724

[156] Königstein J. (1978). Isomerization of trioses in acid solutions catalysed by molybdate ions. *Collect. Czechoslov. Chemical Communications, 43*. P.1152–1158. https://doi.org/10.1135/cccc19781152

[157] Taarning E., Saravanamurugan S., Spangsberg Holm M., Xiong J., West R.M., Christensen C.H. (2009). Zeolite-Catalyzed Isomerization of Triose Sugars. *ChemSusChem, 2(8).* P.625–627. https://doi.org/10.1002/cssc.200900099

[158] Jolimaitre, E., Delcroix, D., Essayem, N., Pinel, C., Besson, M. (2018). Dihydroxyacetone conversion into lactic acid in an aqueous medium in the presence of metal salts: influence of the ionic thermodynamic equilibrium on the reaction performance. *Catalysis Science & Technology, 8(5),* 1349–1356. doi:10.1039/c7cy02385e

[159] Innocenti, G., Papadopoulos, E., Fornasari, G., Cavani, F., Medford, A. J., Sievers, C. (2020). Continuous Liquid-Phase Upgrading of Dihydroxyacetone to Lactic Acid over Metal Phosphate Catalysts. *ACS Catalysis,* 11936–11950. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03761

[160] Prudius, S., Hes, N., Brei, V. (2019). Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported SnO_2–ZnO/Al_2O_3 Catalyst. *Colloids and Interfaces, 3(1)*, 16. https://doi.org/10.3390/colloids3010016

[161] E.I. Inshina, D.V. Shistka, G.M. Telbiz, V.V. Brei (2012). Hammett function values for mixed ZrO_2 - SiO_2 oxide at elevated temperatures. *Physics, Chemistry and Technology Surface, 3(4).* P. 395-400.

[162] Mascotto, S., Tsetsgee, O., Müller, K., Maccato, C., Smarsly, B., Brandhuber, D., Gross, S. (2007). Effect of microwave assisted and conventional thermal heating on the evolution of nanostructured inorganic–organic hybrid materials to binary ZrO_2–SiO_2 oxides. Journal of Materials Chemistry, 17(41), P. 4387–4399. https://doi.org/10.1039/B707723H

[163] В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгуев. (1987). Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука,180 с

[164] Aramendía, M. A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., Marinas, A., Porras, A., Urbano, F. J. (1999). Synthesis and Characterization of ZrO2 as Acid–Basic Catalysts: Reactivity of 2-Methyl-3-butyn-2-ol. *Journal of Catalysis, 183(2),* 240–250. doi:10.1006/jcat.1999.2418

[165] Brei **V**.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V., Tel'biz G.M., Oranska O.I. (2005). Study of acid site structure on WO_3/ZrO_2 surface. *Adsorption Science & Technology, 23(2)*. P.109-114

[166] Clayden, N. J., Dobson, C. M., Fern, A. (1989). High-resolution solid-state tin-119 nuclear magnetic resonance spectroscopy of ternary tin oxides. Journal of the Chemical Society, *Dalton Transactions, (5),* 843. doi:10.1039/dt9890000843

[167] Corma, A., Nemeth, L. T., Renz, M., Valencia, S. (2001). Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations. *Nature, 412(6845)*, 423–425. doi:10.1038/35086546

[168] Fyfe, C. A., Thomas, J. M., Klinowski, J., & Gobbi, G. C. (1983). Magic-Angle-Spinning NMR (MAS-NMR) Spectroscopy and the Structure of Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition in English, 22(4)*, P. 259–275. doi:10.1002/anie.198302593

[169] Barr, T. L., Lishka, M. A. (1986). ESCA studies of the surface chemistry of zeolites. *Journal of the American Chemical Society, 108(12)*, P. 3178–3186. doi:10.1021/ja00272a004

[170] Lackner, P., Zou, Z., Mayr, S., Diebold, U., Schmid, M. (2019). Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*. P. 1-8. doi:10.1039/c9cp03322j

[171] Guittet M.J., Crocombette J.P., Gautier Soyer M. (2001). Bonding and XPS chemical shifts in $ZrSiO_4$ versus SiO_2 and ZrO_2: Charge transfer and electrostatic effects. *Physical Review B, 63(12).* P. 117-125.

[172] Kouwenhoven, H. W., and van Bekkum, H. (1997) “Handbook of Heterogeneous Catalysis” (G. Ertl, H. Kn ¨ozinger, and J. Weitkamp, Eds.), Vol. 5. VCH, Weinheim

[173] Hino M., Arata K. (1980). Synthesis of solid superacid catalyst with acid strength of H_0=–16,04. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 18.* P. 851—852. https://doi.org/10.1039/C39800000851

[174] Makihara, M. and Komura, K. (2017) A Novel Friedel-Crafts Acylation Reaction of Anisole for Production of 4-Methoxyacetophenone with High Selectivity and Sufficient Reusability of Mordenite Zeolite Catalyst. *Green and Sustainable Chemistry, 7*, P.185-192. doi: 10.4236/gsc.2017.73014.

[175] Botella P., Corma A., Lopez-Nieto J.M., Valencia S., Jacquot R. (2000). Acylation of toluene with acetic anhydride over beta zeolites: influence of reaction conditions and physicochemical properties of the catalyst. *Journal of Catalysis, 195*. P. 161—168. https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2971

[176] Lai, D., Deng, L., Guo, Q., & Fu, Y. (2011). Hydrolysis of biomass by magnetic solid acid. *Energy & Environmental Science, 4(9)*, 3552. doi:10.1039/c1ee01526e

[177] Zeng, W., Cheng, D., Chen, F., & Zhan, X. (2009). Catalytic Conversion of Glucose on Al–Zr Mixed Oxides in Hot Compressed Water. *Catalysis Letters, 133(1-2)*, P.221–226. doi:10.1007/s10562-009-0160-3

[178] Moreau C., Durand R., Razigade S., Duhamet J., Faugeras P., Rivalier P., Ros P., Avignon G. (1996). Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites. *Applied Catalysis A: General, 145(1-2),* P.211–224. doi:10.1016/0926-860x(96)00136-6

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported SnO_2–ZnO/Al_2O_3 catalyst // Colloids Interfaces. – 2019. – V. 3 (16). – P. 1-8 (Web of Science). https://doi.org/10.3390/colloids3010016 *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів).* **(Q2).**

2. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Трачевський В.В., Брей В.В. Синтез та дослідження нового суперкислотного ZrO_2–SiO_2–SnO_2 оксиду // Доповіді НАН України. – 2019. – 11. – с. 73-80. 10.15407/dopovidi2019.11.073 (*Особистий внесок здобувача: синтез потрійних висококислотних ZrO_2–SiO_2–SnO_2 каталізаторів, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті)*

3. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Милін А.М., Брей В.В. Конверсія фруктози в метиллактат на SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі в проточному режимі // Каталіз та нафтохімія. – 2020. –. 30. – С. 43-47. https://doi.org/10.15407/kataliz2020.30.043 (*Особистий внесок здобувача: синтез SnO_2/Al_2O_3 каталізатора, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті)*

4. Prudius S.V., Hes N.L., Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over SnO_2-ZnO/Al_2O_3 catalyst // Journal of Chemistry and Technologies. – 2021. – V. 29 (1). – P. 1-9. . (Scopus, Web of Science). https://doi.org/10.15421/082107. (*Особистий внесок здобувача: синтез $xSnO_2$-$yMeO/Al_2O_3$ каталізаторів, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті).* **(Q4).**

5. Prudius S.V, Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Y, Brei V.V. Superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 mixed oxide: synthesis and study // Chemistry & Chemical Technology., 2021, V. 15 (3). P. 336–342. . (Scopus). https://doi.org/10.23939/chcht15.03.336. *Особистий внесок здобувача: синтез потрійних висококислотних ZrO_2–SiO_2–SnO_2 каталізаторів, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті).* **(Q3).**

6. Hes N.L., Prudius S.V., Mylin A.M. Catalytic Production of Levulinic and Formic Acids from Fructose over Superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 // Colloids Interfaces. – 2022. – V. 6 (1). – P. 1-9. (Scopus, Web of Science). https://doi.org/10.3390/colloids3010016 *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, участь у обговоренні результатів та написанні статті)*. **(Q2).**

7. Prudius S.V., Hes N.L., Inshyna O.I., Khyzhun O.Y. Synthesis and investigation of ZrO_2–SiO_2 oxide alloyed with Sn(IV) ions. Mater. Sci.2022. Vol.58. No 1. P. 80-88. (Scopus, Web of Science). https://doi.org/10.1007/s11003-022-00634-6. *Особистий внесок здобувача: аналіз літературних джерел, участь у обговоренні результатів та написанні статті)*. **(Q2).**

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертаційної роботи:

1. **Hes N.L.**, Prudius S.V., Mylin A.M., Sidorchuk V.V. Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over SnO_2/Al_2O_3 catalyst synthesized by different methods // Chemistry, physics and technology of surface. 15-17 May 2019. Kyiv. P.84 *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

2. Prudius S.V., **Hes N.L.,** Brei V.V. Synthesis and study of superacid ZrO_2–SiO_2–SnO_2 mixedoxide/ Збірка тез доповідей XVII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2019». –Львів. – 2019. – С.Ф9. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

3. **Гес Н.Л**., Милін А.М. Конверсія D-фруктози в метиллактат на SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі // XXI Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». 2020. Одеса. С. 23. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

4. **Hes N.L.**, Prudius S.V., Mylin A.M., Conversion of D-fructose into methyl lactate over MeO-SnO_2/Al_2O_3 catalyst // Chemistry, physics and technology of surface. 21-22 October 2020. Kyiv. P.78. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

5. Prudius S., **Hes N.**, Brei V. Synthesis and study of superacid ZrO_2 – SiO_2 – SnO_2 catalyst // I International research and practice conference «Nanoobjects&Nanostructuring» – 20-23 September 2020. Lviv. P.64. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

6. **Гес Н.Л**., Прудіус С.В. Одержання левулінової кислоти на суперкислотному ZrO_2-SiO_2-SnO_2 каталізаторі. Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали / зб. матеріалів доп. учасн. XXXVI Наук. конф. Київ: Інтерсервіс, 2021. С. 144-146. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез, усна доповідь.*

7. **Гес Н.Л**., Милін А.М. Одержання левулінової кислоти на суперкислотному змішаному ZrO_2–SiO_2–SnO_2 каталізаторі // V Міжнародна (XIV Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС 2021). 23-25 березня 2021.Вінниця. С.94. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

8. **Гес Н.Л**., Прудіус С.В., Милін А.М. Конверсія D-фруктози в метиллактат на SnO_2/Al_2O_3 каталізаторі в системі метанол-розчинник. Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали / за загальною ред. А.І. Вовка. Київ:

Інтерсервіс, 2022. С. 253–255. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

9. A.M. Mylin, O.I. Inshyna, **N.L. Hes**. Conversion of carbohydrates on solid catalysts into chemical compounds used in the production of biopolymers. Chemistry, physics and technology of surface. 19-20 October 2022. Kyiv. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

10. **Гес Н.Л.,** Прудіус С.В., Милін А.М. Конверсія дигідроксиацетону до метиллактату на оловмісному каталізаторі. VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи». 19 квітня.2023. Житомир. С.123. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

11. Прудіус Я., **Гес Н**. Синтез та фізико-хімічні дослідження змішаних $MeO\text{-}SnO_2/Al_2O_3$ оксидів. Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського. 26-29 вересня.2023. Київ. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*

12. S.V. Prudius, **N.L. Hes**, O.I. Inshina, V.V. Brei. Development of acid and bifunctional mixed oxides as effective catalysts for the transformation of renewable raw materials. Міжнародна конференція «Сучасні проблеми каталізу» (СРС-2023). 25-29 вересня 2023. С.77. *Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів, написання і подання тез.*